CHEMICAL LIBRARY
MAR 25 1926

1926. No. 7—9.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 112.

SIEBENTES, ACHTES UND NEUNTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Februar 1926

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Karpow-Institut für Chemie, Moskau.

G. Stadnikoff und Anna Weizmann: Über den anomalen Verlauf Grignardscher Reaktionen 177

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 2. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischungslücken 187

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und E. Dunker: Über die Kondensation von γ-Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden 196

J. Tröger und G. Pahle: Über die Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen, ihre Spaltung durch Reduktion und Säure, sowie über ihre Konstitutionsbestimmung 221

J. Tröger und A. Ungar: Über die Reduktion von β-arylsulfonierten Chinolinderivaten 243

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Oxydivarins 268

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Mitteilung aus dem Karpow-Institut für Chemie, Moskau.

Über den anomalen Verlauf Grignardscher Reaktionen.

Von

G. Stadnikoff und **Anna Weizmann.**

(Eingegangen am 7. November 1925.)

G. Stadnikoff hat eine Reihe von Fällen des anomalen Verlaufes der Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Estern untersucht[1]); dabei hat sich herausgestellt, daß bei der Einwirkung von Estern hochmolekularer Alkohole auf magnesiumorganische Verbindungen die Reaktion nicht bei der Bildung eines sekundären oder tertiären Alkohols stehen bleibt, sondern weiter geht, indem sich solche Verbindungen bilden, die bei den gewöhnlichen Bedingungen der Grignardschen Synthesen unter den Reaktionsprodukten nicht beobachtet wurden.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über eine andere Art des anomalen Verlaufes der Grignardschen Reaktion. Es handelt sich um die Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Aldehyden, wobei bei der Zerlegung mit Wasser anstatt des erwarteten sekundären Alkohols die Ausgangsmaterialen zurückerhalten wurden.

Ein analoger Fall des Verlaufes der Grignardschen Reaktion wurde schon früher von G. Stadnikoff und S. Kusmina-Aron beobachtet[2]), die gefunden haben, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die Verbindung von Propylmagnesiumjodid und Benzhydrylbutyläther oder Benzhydrylpropyläther eine Verbindung gebildet wird, die mit Wasser nicht zerlegbar ist, aber bei der Einwirkung schwacher Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure in Benzhydryläther und Propan zerfällt. Die dabei erwartete Buttersäure wird

[1]) Ber. 57, 1 (1924).

[2]) Dies. Journ. [2] 88, 20 (1913).

gar nicht gebildet. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Komplexe aus Alkylmagnesiumhalogeniden mit N-Dimethylanilin ebenso reagieren.

G. Stadnikoff hat früher mitgeteilt[1]), daß ein Gemisch von Äthyljodid, Dimethylanilin und Magnesium zur Bildung von Dimethyl-äthyl-phenylammoniumjodid führt; dabei wird das Magnesium gar nicht angegriffen und behält seinen metallischen Glanz. Es wurden dann in zwei zugeschmolzenen Flaschen zwei folgende Gemische angesetzt:

I. 1,2 g Magnesium, 10 g Äthyljodid und 20 g Dimethylanilin;

II. 1,2 g Magnesium, 10 g Äthyljodid, 10 g Dimethylanilin und 20 g Benzol.

Das erste Gemisch erstarrt beim Stehen in der Kälte vollständig krystallinisch und ist in diesem Zustande bis jetzt aufbewahrt worden; das Magnesium hat sich in diesem Gemisch gar nicht verändert.

Das zweite Gemisch verwandelte sich sehr bald in eine krystallinische Masse, die von Benzol durchtränkt war; das Magnesium nahm auch in diesem Falle keinen Anteil an der Reaktion und behielt seinen metallischen Glanz.

Nach einem Jahre konnte man jedoch bemerken, daß am Boden des Gefäßes sich ein schweres Öl absetzte; gleichzeitig war ein Teil der Krystalle des Dimethyläthylphenylammoniumjodids verschwunden, das Magnesium verlor den Glanz und löste sich teilweise. Diese Reaktion ging sehr langsam vor sich. Ein Jahr später war deutlich zu sehen, daß die Menge der Krystalle abgenommen hatte und sich am Boden des Gefäßes ein schweres schwach gelb gefärbtes Öl sammelte; oberhalb dieses Öls befand sich die Benzolschicht. Es war kein Zweifel mehr, daß sich zwischen Magnesium und Dimethyläthylphenylammoniumjodid in Gegenwart von Benzol eine Reaktion abspielte.

Zu gleicher Zeit wurden noch zwei Versuche (III und IV) angesetzt, und zwar mit je 2,4 g Magnesium, 20 g Äthyljodid, 20 g Dimethylanilin und 40 g Benzol.

Schon am nächsten Tage hatten sich in beiden Flaschen

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 19 (1913).

Krystalle des substituierten Ammoniumjodids gebildet; nach einem Jahre war die Bildung eines schweren Öls und die Auflösung des Magnesiums zu konstatieren.

Im Laufe der Zeit waren in der zweiten und dritten Flasche die Krystalle verschwunden, das Magnesium war ganz aufgelöst und der ganze Inhalt hatte sich in zwei Schichten getrennt. Bei weiterer Aufbewahrung der Flaschen vergrößerte sich die untere Schicht, wogegen sich die Benzolschicht entsprechend verkleinerte. Während der letzten drei Jahre waren keine Veränderungen in diesen Flaschen zu bemerken. In der vierten Flasche war das ganze Magnesium aufgelöst; es sonderte sich eine schwer-ölige Schicht ab, in der sich ziemlich große durchsichtige Krystalle bildeten, allerdings nur in kleiner Menge. Der Inhalt dieser Flaschen wurde untersucht.

Versuch II. Die schwere ölige Schicht wurde von Benzol getrennt und zur Beseitigung des nicht angegriffenen Magnesiums durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Die Trennung der Schichten und das Filtrieren wurde in trockener Wasserstoffatmosphäre in einem besonderen Apparat ausgeführt. Dabei wurden 28 g schweres Öl und 4 g Benzol erhalten.

Die Probeentnahme zur Analyse geschah auch in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Flasche mit dem Öl wurde dann rasch mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen und im Exsiccator aufbewahrt.

Während des Aufbewahrens im Exsiccator teilte sich das zuerst ganz homogene Öl in zwei Schichten: eine schwere ölige Schicht und eine obere leichtbewegliche Benzolschicht. Diese Erscheinung zeigt an, daß das von Benzol getrennte Produkt keine einheitliche chemische Verbindung, sondern eine Lösung war, die sich im Gleichgewicht mit der oberen Benzolschicht befand; deswegen war es auch unmöglich auf Grund der Analyseresultate eine Formel für das ölige Produkt abzuleiten; die bei der Analyse des filtrierten Öls erhaltenen Zahlen beweisen aber, daß wir es hier mit einer magnesiumorganischen Verbindung zu tun haben:

C 48,09%; H 5,66%; N 4,38%; J 36,32%.

Die Zahlen entsprechen annähernd der Formel $C_{16}H_{22}NMgJ$, für die sich berechnet:

C 50,6%; H 5,8%; N 3,7%; J 33,5%.

Die Analyse weist somit auf die folgende von mir im voraus vermutete Zusammensetzung komplexer Aminverbindung des Äthylmagnesiumjodids $(C_6H_5)(CH_3)_2NC_2H_5MgJ \cdot C_6H_6$.

Bei längerem Aufbewahren im Exsiccator war zu bemerken, daß sich die magnesiumorganische Verbindung allmählich zersetzte, indem sich Jod und Benzol abscheiden; das Benzol sammelte sich oberhalb der Ölschicht an. Nach einigen Tagen trennte sich das ganze Reaktionsprodukt scharf in zwei Teile: einen krystallinischen und einen flüssigen (Benzol).

Das Produkt wurde unter Eiskühlung mit Wasser zerlegt, wobei eine geringe Gasentwicklung zu beobachten war. Das gebildete Magnesiumhydroxyd wurde in 10prozent. Schwefelsäure gelöst, die obere Schicht abgehoben, mit Lauge zur Entfernung von Jod gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 5 g. Das Produkt siedete bei 79—80° und zeigte $n_D = 1{,}504$; es war also Benzol.

Die wäßrige Schicht wurde mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt und mit Äther ausgezogen. Der Ätherauszug wurde mittels Kaliumhydroxyd entwässert. Nachdem der Äther abdestilliert war, hinterblieb ein Öl (3 g), das bei 189—192° siedete; es war N-Dimethylanilin.

Die wäßrig-alkalische Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt, um die gesamte Schwefelsäure zu entfernen. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 110° getrocknet und mit absolutem Alkohol zweimal ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine sirupähnliche Masse, die mit wäßriger Kalilauge zerlegt und mit Äther ausgezogen wurde. Der Ätherauszug hinterließ beim Destillieren eine stark nach aliphatischen Aminen riechende Flüssigkeit (2 g), die bei 70—75° (760 mm) siedete.

Versuch III. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt. Aus der Benzolschicht wurden 5 g Dimethylanilin vom Siedep. 188—191° (760 mm) gewonnen. Aus der wäßrigen Schicht wurden durch Ausziehen mit Äther zwei Fraktionen erhalten:

1. 50—90° (760 mm) 2 g, scharf nach Aminen riechend.
2. 190—192° „ 10,5 g Dimethylanilin.

Die Untersuchung der Produkte dieser beiden Versuche zeigt, daß das aus Dimethylanilin und Äthyljodid erhaltene Salz des vierfach substituierten Ammoniums bei Anwesenheit von Benzol langsam mit Magnesium reagiert und als Endprodukt eine magnesiumorganische Verbindung ergibt. Aus der letzteren wird kein Äthan beim Zerlegen mit Wasser entwickelt; außerdem wird ein Teil des Dimethylanilins in aliphatische tertiäre Amine umgesetzt. Somit verläuft die Zerlegung des Aminkomplexes des Äthylmagnesiumjodids mit Wasser ganz analog der Zerlegung des Komplexes aus Propylmagnesiumjodid mit Benzhydrylbutyläther.[1])

Zur näheren Charakterisierung wurde die erhaltene magnesiumorganische Verbindung mit Benzaldehyd behandelt. Zu diesem Zwecke wird das Gemisch aus schwerem Öl, Krystallen und Benzol (Versuch IV) in einen Kolben übergeführt und unter Eiskühlung mit 20 g Benzaldehyd versetzt. Da dabei die Masse in dem Kolben ziemlich dick wurde, konnte man schließen, daß eine Reaktion zwischen Benzaldehyd und der magnesiumorganischen Verbindung eingetreten war. Nach der Zerlegung mit Wasser und entsprechender Umarbeitung wurden folgende Fraktionen bei 15 mm erhalten:

1.	70—72°	1,2 g
2.	72—74°	8,8 g
3.	74—75°	1,6 g

Alle Fraktionen rochen nach Benzaldehyd. Bei der Analyse ergab die Fraktion 72—74° folgende Resultate:

Berechnet für C_7H_6O:		Gefunden:
C	79,24	79,55 %
H	5,66	6,68 „ .

Das Produkt war also Benzaldehyd, dem etwas Kohlenwasserstoff beigemischt war. Beim Aufbewahren an der Luft verwandelte sich das Produkt in Benzoesäure (Schmp. 120—121°).

Somit setzte sich die magnesiumorganische Verbindung mit Benzaldehyd um; aber das dabei gebildete Reaktionsprodukt lieferte bei der Zerlegung keinen sekundären Alkohol, wie es zu erwarten war, sondern zerfiel unter Bildung von Benzaldehyd.

[1]) G. Stadnikoff, Dies. Journ. [2] 88, 1 (1913) und „Die Anomalien der Grignardschen Reaktion" S. 115, Odessa 1916 (russisch).

Um noch ein weiteres Beispiel einer magnesiumorganischen Verbindung zu finden, die in ihrem Verhalten zu Benzaldehyd die gleiche Anomalie zeigt, und um gleichzeitig Sicherheit über ihre Natur als Alkylmagnesiumhalogenid zu erhalten, haben wir die Reaktion des Komplexes aus Propylmagnesiumjodid und Benzhydryl-butyl-äther mit Benzaldehyd untersucht.

4,8 g Magnesium, 34 g Propyljodid wurden in 100 g Benzol in Reaktion gebracht; zur Beschleunigung wurden einige Tropfen Dimethylanilin (nach Tschelinzeff) zugesetzt. Die Reaktion ging ganz lebhaft vor sich. Das gebildete Propylmagnesiumjodid wurde unter Kühlung mit 48 g Benzhydrylbutyläther versetzt. Das erhaltene Monoätherat versetzten wir tropfenweise mit 2,2 g Benzaldehyd. Die ersten Tropfen des Benzaldehyds reagierten energisch, indem die Mischung sich merklich erwärmte; deswegen wurde der Benzaldehyd unter äußerer Kühlung und energischem Schütteln zugegeben. Nachdem die Gesamtmenge des Benzaldehyds eingetragen war, ließ man das Reaktionsprodukt einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und zerlegte dann mit Wasser. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 110—120° (55 mm) . . . . . 10 g.
2. 140—165° (25 mm) . . . . . 5 g.
3. 165—190° „ . . . . . 27 g.
4. 190—195° „ . . . . . 6 g.
5. Im Kolben hinterblieb ein beim Abkühlen krystallinisch werdender Rückstand, der, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 207° schmolz; es war Tetraphenyläthan.

Die Fraktion 165—190° (25 mm) wurde zweimal über Cu-Pulver destilliert. Das erhaltene Produkt vom Siedep. 165—170°) (12 mm) ergab bei der Analyse:

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:		Gefunden:
C	84,93	85,92 %
H	8,41	8,25 „ .

Wir haben es also mit Benzhydrylbutyläther, der Beimengungen von Kohlenwasserstoff enthält, zu tun. Die niedrig siedenden Fraktionen wurden zusammengemischt und mit Natriumbisulfit behandelt; die ganze Flüssigkeit verwandelte sich in eine krystallinische Masse, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Aus der Bisulfitver-

bindung wurden 7 g Benzaldehyd ausgeschieden; Siedep. 173 bis 179° (760 mm).

Wasch-Alkohol und -Äther wurden zusammengemischt, mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das nach dem Abdampfen der Lösungsmittel hinterbliebene Produkt lieferte bei der Destillation folgende zwei Fraktionen:

1. 110—150° (15 mm) . . . . 3,3 g.
2. 150—160° „ . . . . 1,6 g.

Die Fraktion 150—160° wurde analysiert:

Gef.: 1. C 86,20; H 8,27 %.
2. C 86,35; H 8,32 %.

Man erhält also wieder Benzhydrylbutyläther, der mit Kohlenwasserstoff verunreinigt war und für den sich berechnet:

C 84,93 und H 8,41 %.

Fraktion 110—150° ergab bei der Analyse:

1. C 80,41; H 7,97 %.
2. C 80,17; H 7,75 %.

Für das erwartete Phenylpropylcarbinol $C_{10}H_{14}O$ berechnen sich:

C 80,00; H 9,33 %.

Somit treten bei diesem Versuch höchstens sehr geringe Mengen von Phenylpropylcarbinol auf. Die Hauptreaktionsprodukte sind Benzaldehyd und Benzhydrylbutyläther, der teilweise in Tetraphenyläthan verwandelt wird.

Der Versuch mit Propylmagnesiumjodid wurde wiederholt. Es wurden 4,4 g Magnesium, 31 g Propyljodid in 150 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht. Zu der magnesiumorganischen Verbindung wurden unter Abkühlen mit Eiswasser 44 g Benzhydrylbutyläther und dann 20 g frisch destillierter Benzaldehyd tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Kolbeninhalt, der aus zwei Schichten — einer unteren dickflüssigen und oberen ätherischen — bestand, wurde am nächsten Tage unter Kühlung mit Wasser zerlegt. Bei der entsprechenden Aufarbeitung schieden sich aus der Ätherschicht 6 g eines in Äther unlöslichen krystallisierten Produktes aus.

Aus Eisessig umkrystallisiert hatte es den Schmp. des Tetraphenyläthans 207°.

Die flüssigen Reaktionsprodukte ergaben nach dem Fraktionieren:

1.	bis 125° (35 mm)	10,8 g.
2.	125—150° „	5,8 g.
3.	155—182° „	8,0 g.
4.	182—193° „	20,6 g.

Die ersten zwei Fraktionen wurden vereinigt und mit Natriumbisulfit geschüttelt. Die Bisulfitverbindung wurde filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Es wurden 15 g eines Produktes erhalten, aus welchem 7 g Benzaldehyd vom Siedep. 175—178° (760 mm) abgeschieden wurden.

Das mit Bisulfit nicht reagierende Produkt ergab bei der Fraktionierung:

1.	bis 135° (35 mm)	2 g.
2.	135—180° „	3 g.
3.	180—190° „	1,7 g.

Die Fraktion 135—180° (35 mm) wurde analysiert.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O$:		Gefunden:	
C	80,00	1. 81,23	2. 81,58 %
H	9,33	8,08	8,14 „ .

Die Fraktion 180—190° (35 mm) wurde mit der Fraktion 155—182° von der ersten Destillation vermischt und über Kupferpulver destilliert:

1.	bis 140° (15 mm)	2,3 g.
2.	140—175° „	4,5 g.

Fraktion 140—175° (15 mm):

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:		Gefunden:	
C	84,93	1. 85,35	2. 85,50 %
H	8,41	8,47	8,35 „ .

Es war also Benzhydrylbutyläther.

Somit sehen wir, daß der erwartete Alkohol-Phenylpropylcarbinol (Fr. 135—180°) nur in ganz unbedeutender Menge erhalten wurde.

Den dritten Versuch führten wir unter denselben Bedingungen, wie den zweiten durch; nur mit dem Unterschied, daß nach dem Eintragen der entsprechenden Menge Benzaldehyd das Reaktionsgemisch während zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde.

Die Mengen der Ausgangsmaterialien waren: 2,5 g Magnesium, 18 g Propyljodid, 25 g Benzhydrylbutyläther, 12 g Benzaldehyd und 100 ccm absoluten Äther.

Nach entsprechender Aufarbeitung und Destillation bei 15 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 115—130° . . . . 5,9 g.
2. 130—145° . . . . 3,9 g.
3. 145—165° . . . . 5,7 g.
4. 165—177° . . . . 18,5 g.

In diesem Falle wurde kein Tetraphenyläthan erhalten. Man erhält ungefähr 0,5 g eines krystallisierten Produktes, das bei 104° schmolz; man könnte Dibenzhydryläther vermuten.

Die ersten drei Fraktionen wurden mit Bisulfit behandelt; die Bisulfitverbindung wurde filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Das mit Bisulfit nicht reagierende Produkt gab bei der Destillation:

1. bis 120° (18 mm) . . . . 5 g.
2. 120—140° „ . . . . 3 g.
3. 140—175° „ . . . . 2,2 g.

Die beiden niedrigen Fraktionen wurden vereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur destilliert. Man erhielt 5 g einer Flüssigkeit vom Siedep. 200—215°.

Fraktion 140—175° (18 mm):

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:		Gefunden:	
C	84,93	1. 86,58	2. 86,37 %
H	8,41	8,58	8,56 „ .

Also besteht diese Fraktion und ebenso die bei der ersten Destillation erhaltene vom Siedep. 165—177° (15 mm) aus Benzhydrylbutyläther; seine Gesamtmenge betrug 20,2 g.

Die Fraktion 200—215° (760 mm) konnte den erwarteten Phenylpropylcarbinol enthalten. Um uns von der Anwesenheit dieses Alkohols in den entsprechenden Fraktionen, die bei der Analyse unbestimmte Resultate ergeben hatten, zu überzeugen, behandelten wir sie mit Phenylisocyanat. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Fraktionen verwendet:

1. 110—150° (15 mm) vom ersten Versuch.
2. 135—180° (35 mm) vom zweiten Versuch.
3. 200—215° (760 mm) vom dritten Versuch.

Jede Fraktion wurde mit dem gleichen Volumen Phenylisocyanat gemischt und einige Tage stehen gelassen. Die in

kleinen Mengen ausgeschiedenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt: 1. 233°, 2. 232,5° und 3. 232°.

Alle drei Krystallisationen wurden zusammengenommen und aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz bei 233—234°. Für eine Analyse war die Menge nicht zureichend.

Man sieht, daß in allen drei Fällen der sekundäre Alkohol tätsächlich auftrat, aber nur in sehr geringer Menge.

Aus diesen Versuchen kann man folgende interessante Schlüsse ziehen: das Grignardsche Propylmagnesiumjodid und andere Grignardsche Alkylmagnesiumhalogenide reagieren normal mit Benzaldehyd und führen zur Bildung sekundärer Alkohole; dieselben magnesiumorganischen Verbindungen jedoch in Form von Komplexen mit Dimethylanilin oder mit Benzhydrylbutyläther reagieren zwar mit Benzaldehyd, geben aber entweder gar keine sekundären Alkohole oder doch nur unbedeutende Mengen. Aus der Arbeit von G. Stadnikoff und Kusmina-Aaron[1]) folgt, daß Propylmagnesiumjodid, das mit Kohlensäure bei den Grignardschen Bedingungen Buttersäure gab, als Komplex mit Benzhydrylbutyläther durch Kohlensäure ein Produkt liefert, das bei der Zerlegung mit Schwefelsäure Kohlendioxyd entwickelt und Benzhydrylbutyläther ausscheidet, aber keine Buttersäure entstehen läßt. Wir haben hier zwei extreme Fälle, zwischen denen eine große Menge Grignardscher Reaktionen liegt, die zur Verringerung der Ausbeuten an dem Hauptprodukt (auf 20% der Theorie und weniger) und zur Erhöhung der Ausbeuten an den meistens ununtersucht gebliebenen Nebenprodukten führten. Die Bildung dieser Nebenprodukte findet in jedem besonderen Falle ihre Erklärung in dem chemischen Charakter der reagierenden Agenzien. Es ergibt sich hier aber als eine allgemeine Regel: mit der Vergrößerung der Masse des Moleküls des Endkomplexes der magnesiumorganischen Verbindung kompliziert sich der Gang der Reaktion immer mehr. Als Beweis für diesen Schluß können auch die Resultate der Untersuchung der Reaktion von Alkylmagnesiumhalogenide mit Estern hochmolekularer Alkohole angesehen werden.[2])

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 57, 1 (1924).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.

2. Mitteilung:

Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischungslücken.[1])

Von

Heinrich Rheinboldt und **Mariette Kircheisen.**

(Eingegangen am 15. Dezember 1925.)

In der ersten Mitteilung[2]) wurde das „Auftau-Schmelzdiagramm" solcher Komponenten betrachtet, die im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar, im festen Zustand dagegen ineinander unlöslich sind. Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit dem „Auftau-Schmelzdiagramm" solcher Stoffe, die im festen Zustand dasselbe Verhalten zeigen, deren Schmelzen dagegen nur eine begrenzte Mischbarkeit besitzen. Das Zustandsdiagramm derartiger Komponenten weist, entsprechend ihrer gegenseitigen Löslichkeit, eine mehr oder weniger ausgedehnte „Mischungslücke" auf.

1. Bilden die beiden Komponenten miteinander keine Verbindung, so liegen in dem Zustandsdiagramm drei Punkte vor, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, die beiden reinen Stoffe *A* und *B*, sowie das eutektische Gemisch beider Komponenten. Dem Schmelzpunkt aller anderen Mischungsverhältnisse geht ein „Auftauen" bei der Temperatur der eutektischen Krystallisation voraus. Die „Auftaukurve"

[1]) Vorgetragen in der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn am 6. VII. 1925; vgl. Z. f. angew. Chem. 38, 970 (1925).

[2]) Dies. Journ. [2] 111, 242—272 (1925); vgl. ferner Arch. Pharm. 1925, 513.

verläuft also von dem „Auftaupunkt“ des Stoffes *A* steil herab zu der eutektischen Horizontale *a—b*, der sie durch fast das ganze Diagramm hindurch folgt, und endet in dem „Auftaupunkt“ der Komponente *B*, wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist. Die „Schmelzkurve“ weist zwischen *d—e* ein horizon-

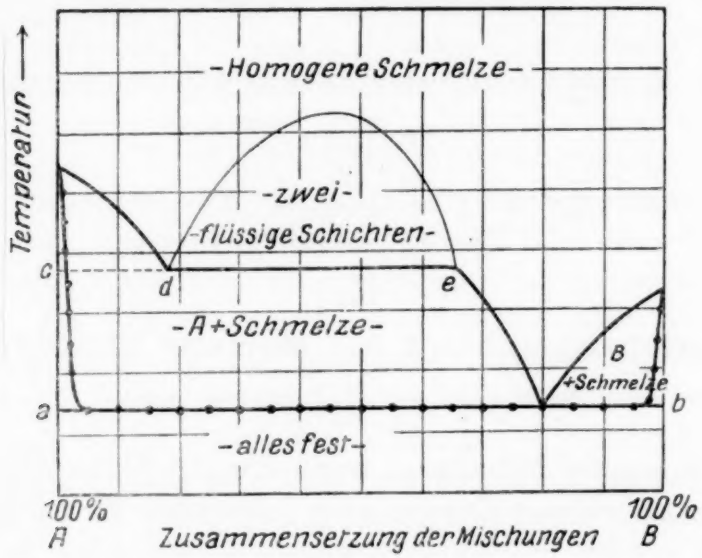


Abb. 1.

tales Stück auf, das gekennzeichnet ist durch die Temperatur, bei der beim Aufschmelzen der Gemische die letzten festen Anteile verschwinden, und ein System zweier flüssiger Schichten entsteht, die sich erst bei höherer Temperatur zu einer homogenen Schmelze lösen. Das Maximum der Löslichkeitskurve der beiden Schmelzen entspricht der „kritischen Lösungstemperatur“.

Je geringer die Löslichkeit zweier Stoffe ineinander ist, um so ausgedehnter ist die „Mischungslücke“. Im Grenzfall vollkommener Unlöslichkeit werden wir daher zwei horizontale Linien erhalten, die nahezu das ganze Diagramm durchschneiden, die „Auftaukurve“ in der Höhe des „Auftaupunktes“ der tiefer schmelzenden Komponente *B*, die „Schmelzkurve“ bei dem Schmelzpunkt des höher schmelzenden Stoffes *A*.

2. Bilden die beiden Komponenten miteinander eine Verbindung, so sind zwei Fälle zu unterscheiden. Liegt die Verbindung außerhalb der „Mischungslücke“, so bietet das

„Auftau–Schmelzdiagramm“ nichts Neues und ergibt sich durch Kombination des Diagramms nach Abb. 1 mit einem der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Kurventypen.[1]) Fällt dagegen die Verbindung in den Bereich der „Mischungslücke“, d. h. kommt es zur Ausbildung einer Verbindung, die unter Bildung zweier Flüssigkeitsschichten schmilzt, die sich erst bei höherer Temperatur homogen mischen, so ergeben sich neue Verhältnisse, die durch Abb. 2 veranschaulicht werden. In diesem

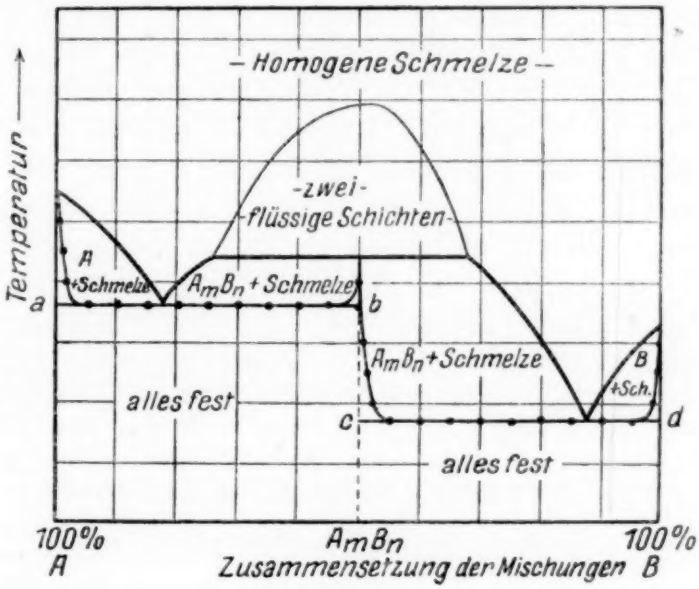


Abb. 2.

Falle weist die „Schmelzkurve“ zwei Eutektika auf; die „Auftaukurve“ fällt von dem „Auftaupunkt“ der Komponente *A* steil herab zu der eutektischen Horizontale *a—b*, folgt dieser über das Eutektikum hinaus bis in die Nähe der Lage der Verbindung $A_m B_n$, verläuft von dieser steil abwärts zu der zweiten eutektischen Horizontale *c—d*, der sie über das zweite Eutektikum hinaus bis nahe an den reinen Stoff *B* folgt, um in dessen „Auftaupunkt“ zu enden. Außer bei der Konzentration der beiden reinen Komponenten und in den beiden eutektischen Punkten kann die „Auftaukurve“ nur bei der

[1]) Vgl. Abb. 23 bei Kremann, „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen“ (Stuttgart 1909), oder Abb. 36 bei R. Ruer, „Metallographie“, 2. Aufl. (Leipzig 1922).

Lage der Verbindung die „Schmelzkurve“ berühren, so daß sich für diesen Fall theoretisch fünf Punkte scharfen Schmelzens ergeben.

Beispiele.

Die Bestimmungen wurden, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, im Capillarröhrchen ausgeführt. Nur zur Bestimmung der Temperatur der homogenen Lösung zweier flüssiger Schichten mußte mitunter etwas mehr Substanzgemisch in weiteren Schmelzpunktsröhrchen angewendet werden, wenn die Menge einer Schicht im Verhältnis zur anderen relativ gering war. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Bestimmung der Temperatur der homogenen Löslichkeit getrennt von der Bestimmung des „Auftau“- und „Schmelzpunktes“ vorzunehmen. Wir haben diesmal die Einwagen der Komponenten für die Schmelzen angegeben, um zu zeigen, mit welchen Substanzmengen sich bequem arbeiten läßt. Von den Schmelzen werden jeweils nur Bruchteile für die Einzelbestimmungen benötigt.

I.

Die Komponenten bilden keine Verbindung.

1. Pikrinsäure : Triphenylmethan.

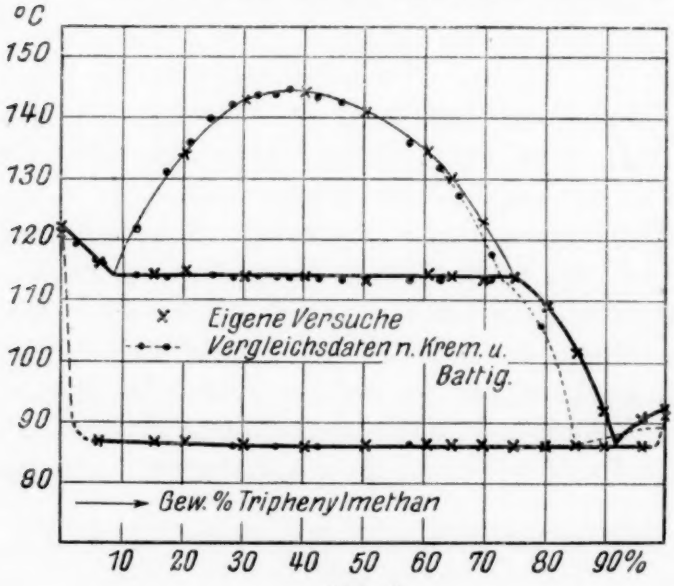


Abb. 3.

Nach der Untersuchung von Kremann und Battig[1]) weist dieses System im flüssigen Zustande eine Mischungslücke auf, die von 8 bis 73 Gew.-Proz. Triphenylmethan reicht; die Gleichgewichtstemperatur der beiden flüssigen Schichten mit fester Pikrinsäure wurde bei 114° gefunden, die kritische Lösungstemperatur bei etwa 144,5°. Die Resultate unserer Untersuchung stimmen mit diesen Angaben prinzipiell überein. Nach dem „Auftau–Schmelzdiagramm" erstreckt sich die Mischungslücke von 8,5 bis 75 Gew.-Proz. Triphenylmethan bei 114°; die kritische Lösungstemperatur ist 144,5°. Eine Abweichung gegenüber den Kremannschen Resultaten zeigt nur der rechte Teil des Diagramms, indem das Eutektikum zwischen Pikrinsäure und Triphenylmethan nach unseren Versuchen bei 91,5 Gew.-Proz. Triphenylmethan und 86° liegt, während Kremann 85% Triphenylmethan und 86,5° angibt. Diese Differenz mag darauf zurückzuführen sein, daß von Kremann zwischen 100 und 84,6% Triphenylmethan kein Mischungsverhältnis untersucht wurde, und bei letzterem nur die eutektische Krystallisation beobachtet werden konnte.

Die Pikrinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol gereinigt; das Triphenylmethan wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzpunktsrein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Pikrinsäure g	Triphenylmethan g	Gew.-Proz. Triphenylmethan	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C	Homogene Schmelze °C
1.	—	—	0,0	121,5	122,5	
2.	0,1894	0,0124	6,1	87,0	116,0	
3.	0,1698	0,0310	15,4	87,0	114,5	—
4.	0,1601	0,0415	20,6	87,0	115,0	134,0
5.	0,1393	0,0607	30,4	86,5	114,0	143,0
6.	0,1196	0,0806	40,3	86,0	114,0	144,5
7.	0,0500	0,0508	50,4	86,5	113,5	141,0
8.	0,0791	0,1216	60,6	86,5	114,5	134,5
9.	0,0706	0,1294	64,7	86,5	114,0	130,0
10.	0,0608	0,1404	69,8	86,5	113,5	ca. 123,0
11.	0,0500	0,1494	74,9	86,0	114,0	
12.	0,0404	0,1640	80,2	86,0	109,0	
13.	0,0293	0,1682	85,2	86,0	101,5	
14.	0,0102	0,0891	89,7	86,0	92,0	
15.	0,0077	0,1919	96,1	86,0	90,5	
16.	—	—	100,0	91,0	92,0	

[1]) R. Kremann u. K. Battig, Monatsh. 42, 144 (1921).

2. 2,4-Dinitrotoluol : Harnstoff.

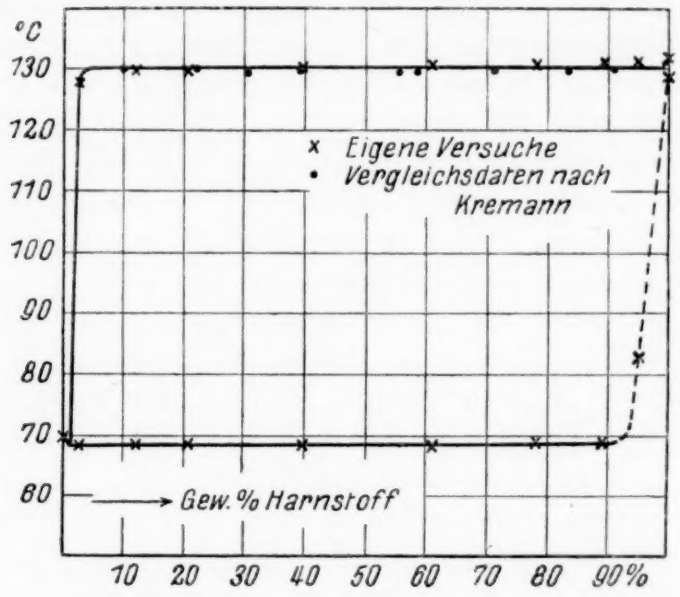


Abb. 4.

Dieses System, das von Kremann und Petritschek[1]) untersucht wurde, haben wir als Beispiel gewählt für den Fall, daß die Komponenten im flüssigen Zustande ineinander nahezu unlöslich sind. Nach Kremann weist das System zwischen 1 und 99 Gew.-Proz. Harnstoff eine Mischungslücke auf, innerhalb derer primär Harnstoff bei 130,0° zur Abscheidung kommt; das Eutektikum liegt ganz in der Nähe des reinen Nitrokörpers bei 69,4°. Unsere Resultate stimmen mit diesen Angaben überein: Die „Auftaukurve" verläuft bei 68,5°, liegt also nur $^1/_2{}^0$ tiefer als der „Auftaupunkt" des Dinitrotoluols, und steigt kurz vor dem reinen Harnstoff zu dessen „Auftaupunkt" empor. Die „Schmelzkurve" durchschneidet bei etwa 130,5°, also $1^1/_2{}^0$ unterhalb des Schmelzpunktes vom Harnstoff, fast das ganze Diagramm.

Beide Komponenten wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die Schmelzen wurden im Röhrchen hergestellt.

---

[1]) R. Kremann u. B. Petritschek, Monatsh. 38, 403 (1917).

Nr.	Dinitrotoluol g	Harnstoff g	Gew.-Proz. Harnstoff	Auftau-punkt °C	Schmelz-punkt °C
1.	—	—	0,0	69,0	70,0
2.	0,0973	0,0026	2,6	68,5	128,0
3.	0,0888	0,0122	12,1	68,5	130,0
4.	0,0816	0,0210	20,5	68,5	130,0
5.	0,0643	0,0417	39,3	68,5	130,5
6.	0,0398	0,0622	61,0	68,5	131,0
7.	0,0226	0,0795	77,9	69,0	131,0
8.	0,0108	0,0896	89,2	69,0	131,5
9.	0,0049	0,0958	95,1	83,0	131,5
10.	—	—	100,0	129,0	132,0

II.

Die Komponenten bilden eine Verbindung, die zu zwei flüssigen Schichten schmilzt.

Dieser Fall ist selten; es scheint bisher nur ein einziges Beispiel zweier organischer Komponenten beobachtet worden zu sein.

3. m-Phenylendiamin : Triphenylmethan.

Dieses System wurde von Kremann und seinen Mitarbeitern zweimal beschrieben. In beiden Fällen wurde nur ein Eutektikum ermittelt, und das Zustandsdiagramm (Abb. 6) ließ als solches keinen Schluß auf die Existenz einer Verbindung zu. Daher kamen Kremann und Zawodski[1]) zu dem Urteil, daß in dem System „keine Verbindung beider Komponenten, sondern nur ein einfaches Eutektikum“ vorliegt. Erst die wiederholte Untersuchung des Systems durch Kremann und Mauermann[2]) unter Verfolgung der Zeitabkühlungskurven ergab Anhaltspunkte für das Auftreten einer Verbindung beider Komponenten im Bereich der Mischungslücke: „Da bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung die Haltezeiten der Krystallisation aus den beiden flüssigen Phasen ein Maximum zeigen, die eutektischen Haltpunkte verschwinden, dürfen wir vermuten, daß m-Phenylendiamin und Triphenyl-

[1]) R. Kremann u. O. Zawodski, Monatsh. **42**, 126 (1921).
[2]) R. Kremann u. O. Mauermann, Monatsh. **43**, 321 (1922).

methan gleichwohl eine Verbindung bilden, die aus dem System der beiden flüssigen Schichten zur primären Abscheidung gelangt."

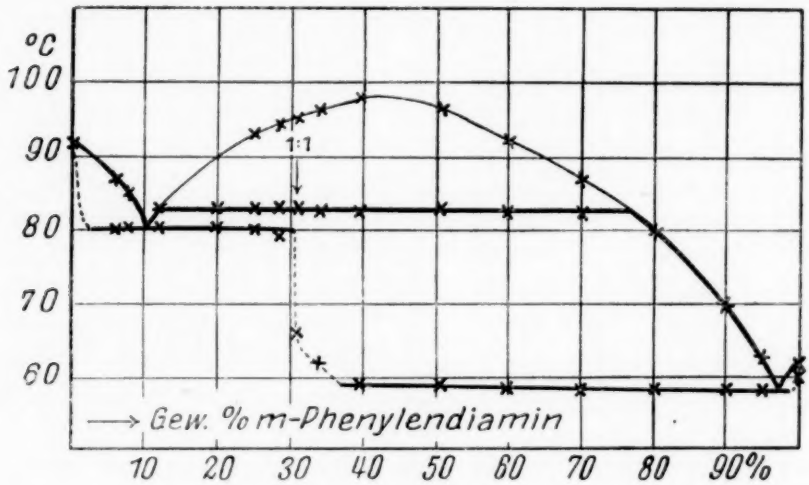


Abb. 5.

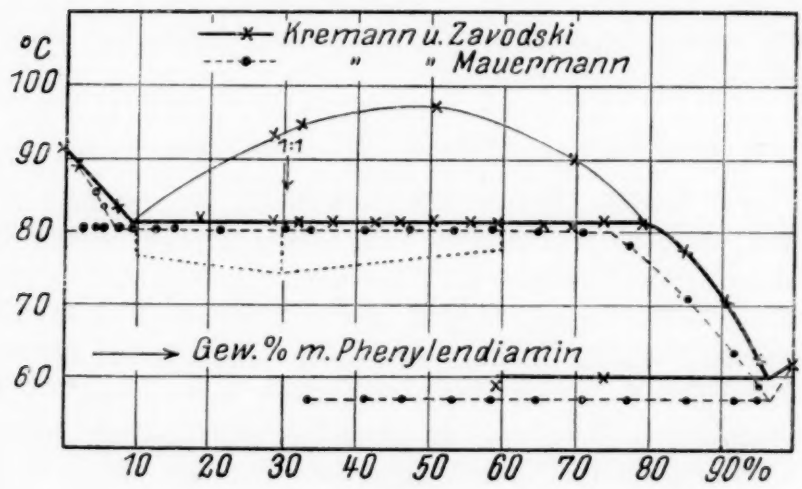


Abb. 6.

Demgegenüber weist das „Auftau–Schmelzdiagramm" durch das Auftreten zweier Eutektika, von denen das eine allerdings wenig ausgeprägt ist, unmittelbar auf die Existenz einer Verbindung hin, und der Verlauf der „Auftaukurve" kennzeichnet ihre Zusammensetzung als äquimolekular.

Die Daten des „Auftau–Schmelzdiagramms" (I) sind mit den Resultaten der Untersuchungen von Kremann und Za-

wodski (II) sowie von Kremann und Mauermann (III) nachstehend zusammengestellt:

	I.	II.	III.	
Mischungslücke	11,5 — 77	9 — 80	7,5 — 75,5	Gew.-Proz.
	83°	81°	80°	Phenylendiamin
Eutektika. . . .	80° 58,5°	— 60°	— 57°	
	10 97	— 96,5	— 96	Gew.-Proz.
Krit. Lös.-Temp.	98°	97°	—	Phenylendiamin.

Die Übereinstimmung nach den verschiedenen Methoden ist befriedigend. Um das „Auftau–Schmelzdiagramm“ (Abb. 5) nicht zu unübersichtlich zu gestalten, wurden die Vergleichsdaten nach den Kremannschen Untersuchungen gesondert wiedergegeben (Abb. 6). Der Verlauf unserer „Schmelzkurve“ kommt dem der Erstarrungskurve nach Kremann und Zawodski am nächsten.

Das von Kahlbaum bezogene m-Phenylendiamin war schmelzpunktsrein; über die Reinigung des Triphenylmethans siehe bei 1. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Triphenylmethan g	m-Phenylendiamin g	Gew.-Proz. m-Phenylendiamin	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C	Homogene Schmelze °C
1.	—	—	0,0	91,0	92,0	
2.	0,0953	0,0061	6,0	80,0	87,0	
3.	0,0917	0,0075	7,6	80,5	85,0	
4.	0,0890	0,0119	11,8	80,5	83,0	
5.	0,0800	0,0200	20,0	80,5	83,0	—
6.	0,0750	0,0248	24,9	80,0	83,0	93,0
7.	0,0710	0,0280	28,3	79,0	83,0	94,5
8.	0,0689	0,0306	30,8	66,0	83,0	95,0
9.	0,0664	0,0341	33,9	62,0	82,5	96,0
10.	0,0607	0,0397	39,5	59,0	82,5	98,0
11.	0,0500	0,0509	50,5	59,0	83,0	96,5
12.	0,0403	0,0600	59,8	58,5	82,5	92,0
13.	0,0299	0,0690	69,8	58,5	82,5	87,0
14.	0,0200	0,0794	79,9	58,5	80,0	
15.	0,0104	0,0901	89,7	58,5	70,0	
16.	0,0052	0,0943	94,8	58,5	63,0	
17.	—	—	100,0	60,5	62,0	

Bonn, im Dezember 1925.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Über die Kondensation von γ-Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden.

Von

J. Tröger und **E. Dunker.**

(Eingegangen am 20. Dezember 1925.)

In einer früheren Mitteilung[1]) hatten wir über noch nicht abgeschlossene Versuche berichtet, die ursprünglich die Synthese des Galipins oder einer mit diesem Angosturaalkaloid isomeren Base bezweckten, einer Synthese, die auf demselben Wege, den wir anfangs einzuschlagen beabsichtigen, schon vor Erscheinen unserer ersten Mitteilung von E. Späth und H. Eberstaller[2]) erreicht wurde. Genannte Autoren sowie E. Späth und G. Brunner[3]) haben das Galipin und das Kusparin erhalten, als sie γ-Methoxychinaldin mit Veratrumaldehyd bzw. Piperonal in Gegenwart von Chlorzink kondensierten und die hierbei erhaltenen Dehydrobasen nachträglich hydrierten. Sie haben bei ihren Versuchen das bei der Kondensation entstehende Wasser durch öfteres Evakuieren beseitigt, während wir bei unseren Kondensationsversuchen das γ-Methoxychinaldin mit verschiedenen aromatischen Aldehyden meist unter Druck und nur in einigen Fällen unter vermindertem Druck erhitzten. Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche ist nun bewiesen, daß, wenn man unter Druck arbeitet, das Reaktionsprodukt das vom γ-Methoxychinaldin herrührende Methyl nicht mehr am O, sondern am N des Chinolinrings aufweist, es ist also eine Umlagerung unter Bil-

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 88 (1924).
[2]) Ber. **57**, 1687 (1924).
[3]) Ber. **57**, 1243 (1924).

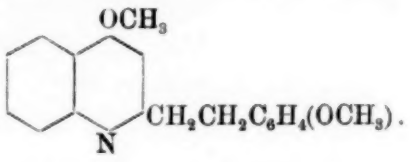
dung eines Chinaldonderivates eingetreten. Daß aber auch unter starkem Minderdruck eine solche Chinaldonumlagerung möglich ist, lehren unsere Versuchsreihen mit o- und m-Methoxybenzaldehyd, bei denen unter scheinbar denselben Bedingungen sowohl eine hoch als auch eine niedrig schmelzende Base entstanden, während bei unseren Versuchsreihen mit p-Methoxybenzaldehyd und mit Benzaldehyd unter vermindertem Druck die niedrig schmelzenden und unter Druck die hochschmelzenden Verbindungen erhalten wurden. Wir haben auch den Kondensationsversuch mit Piperonal, der E. Späth und H. Eberstaller die Dehydrobase des Kusparins geliefert hat, wiederholt, indem wir die Komponenten nach dem Verfahren der genannten Autoren sowie nach dem von uns benutzten Vakuumverfahren erhitzten. Wir konnten in beiden Fällen dieselbe Dehydrobase fassen und durch Hydrierung in Kusparin überführen. Von dem synthetisch dargestellten Kusparin haben aber vorgenannte Autoren eine Zeiselbestimmung ausgeführt und normale Werte erhalten, ein Zeichen, daß bei ihrer Bestimmung während des Versuchs eine CH_3-Wanderung vom O zum N nicht eingetreten. Die gleiche Beobachtung machten wir auch bei dem γ-Methoxychinaldin selbst, das wir bei einer Versuchsreihe isoliert und anfangs für ein Nebenprodukt gehalten hatten, das aber nach gründlicher Reinigung als nicht in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial erkannt wurde. Dieses γ-Methoxychinaldin gab uns eine annähernd stimmende Zeiselbestimmung, während das aus derselben Reaktionsmasse isolierte Hauptprodukt, das 2 (OCH_3)-Gruppen enthalten mußte, nach Herzig-Meyer zwar $2CH_3$, nach Zeisel aber nur 1(OCH_3) gab. Es war somit der in der Literatur schon bekannte Fall eingetreten, daß infolge einer Wanderung des Alkyls die Gesamtmenge der an O gebundenen CH_3-Gruppen nur nach Herzig-Meyer sich ermitteln läßt, d. h. die Zeiselbestimmung also versagt. Da wir, wie aus unserer früheren Mitteilung zu ersehen, sehr häufig große Schwierigkeiten hatten, bei Anwendung von Chlorzink als wasserentziehendem Mittel, das Zink aus den isolierten Kondensationsprodukten zu entfernen, so haben wir in der Mehrzahl unserer neuen Versuchsreihen uns des Kaliumbisulfates zur Wasserbindung bedient. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit

war aufklärend zu wirken hinsichtlich der Konstitution der von uns in der ersten Mitteilung beschriebenen, aus γ-Methoxychinaldin erhaltenen Reaktionsprodukte und gleichzeitig die Frage nach der Konstitution des Kuspareins auf synthetischem Wege anzuschneiden. Dieses dritte, neben den beiden Hauptalkaloiden (Kusparin und Galipin) zuweilen in der Angosturarinde anzutreffende Alkaloid ist zuerst von H. Beckurts und G. Frerichs[1]) in geringer Menge erkannt worden. Genannte Autoren haben es einmal aus einer großen Menge Extrakt der Angosturarinde nur in einer Menge von 7 g isolieren können. Sie stellten fest, daß dieses Alkaloid äußerst hitzebeständig ist, gegen 300° sich destillieren läßt und ermittelten dafür die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_5$. In größerer Menge (50 g) wurde es von J. Tröger und O. Müller[2]) zum zweiten Male in genanntem Extrakt aufgefunden. Von dem Extrakt waren 6,9 kg, die aus 150 kg Rinde stammten, zur Gewinnung und Trennung der Angosturaalkaloide verwandt worden. Von den letztgenannten Autoren wurde die Formel $C_{35}H_{44}N_2O_3$ für das Kusparein aufgestellt und die Anwesenheit von Methoxyl in diesem Alkaloid ermittelt. Von J. Tröger und H. Runne[3]) ist dann das von J. Tröger und O. Müller (a. a. O.) isolierte Alkaloid nochmals eingehend untersucht worden. Hierbei wurde festgestellt, daß man niedere, aber gleichmäßige C- und H-Werte für dieses Alkaloid erhält, als sie J. Tröger und O. Müller erhalten haben, wenn man das Alkaloid in normaler Weise verbrennt und die Verbrennungszeit nicht so stark ausdehnt, wie es die letzteren Autoren getan haben. Als Formel wurde nunmehr $C_{16}H_{13}N(OCH_3)_2$ aufgestellt, das Mol.-Gewicht auf physikalischem Wege kontrolliert und die Zahl der Methoxylgruppen zu 2 ermittelt. Salze in krystallinischer Form sind bisher von diesem Alkaloide nicht zu isolieren gewesen, wiewohl die Zinkstaubdestillation es als ein Chinolinderivat erkennen läßt. Die einzige krystallinische Verbindung, die J. Tröger und H. Runne aus diesem Alkaloide bereiten konnten, war das Jodmethylat, aus dem ein Pt-Salz

---

[1]) Arch. Pharm. **243**, 470 (1905).
[2]) Apoth.-Ztg. 1909, Nr. 79 und Dissertation O. Müller (1909).
[3]) Arch. Pharm. **249**, 174 (1911).

des Chlormethylates bzw. der Kuspareinmethylammoniumbase gewonnen werden konnte, während der Hofmannsche Abbau die letztgenannte Base in Methylalkohol und Kusparein spaltete. Da zwischen den Analysenbefunden von O. Müller und denen von J. Tröger und H. Runne Widersprüche hinsichtlich der unitären Zusammensetzung des Kuspareins bestehen und das Jodmethylat das einzige bisher erhaltene krystallisierte Derivat dieses Alkaloides ist, durch welches eine Kontrolle der neu aufgestellten Formel möglich war, so war es immerhin nicht ausgeschlossen, daß dieses nur zufällig und nicht regelmäßig in der Angosturarinde anzutreffende Alkaloid gleich dem Galipin und Kusparin zwischen einem Chinolin- und einem Benzolkern eine $—CH_2—CH_2$-Brücke aufzuweisen habe. Läge dann diesem Alkaloide derselbe γ-Methoxylchinolinkern zugrunde wie den beiden Alkaloiden, dem Kusparin und dem Galipin, so könnte diesem Alkaloide die Formel eines Methoxybenzyl-γ-methoxychinaldins zukommen:



Mit einer solchen Verbindung würden, abgesehen von dem infolge zu langer Verbrennungsdauer zu hoch gefundenen Wasserstoffwerten die von O. Müller ermittelten C-Werte (77,40, 77,42, 77,31, 77,70, 77,52) in Einklang zu bringen sein. Für eine Formel $C_{19}H_{19}NO_2$, die C = 77,81 und H = 6,53% verlangt, würden die von J. Tröger und H. Runne erhaltenen Werte für H annehmbar, für C zu niedrig sein, was letzten Endes doch seinen Grund in der schweren Verbrennlichkeit dieses Alkaloides haben könnte. Mit dieser unitären Formel $C_{19}H_{19}NO_2$ würden aber auch die für das Jodmethylat des Kuspareins ermittelten Werte sich einigermaßen in Einklang bringen lassen. Unsere Versuchsreihen, eine Base von der unitären Formel $C_{19}H_{19}NO_2$ aufzubauen, die OCH_3 in γ-Stellung im Chinolinkern und das zweite OCH_3 in dem Benzolkern enthält, der mittels $—CH_2—CH_2$- mit dem γ-Methoxychinolinkern verbunden ist, haben nicht zum Kusparein geführt. Auch eine Base, die beide OCH_3-Gruppen, wie beim Galipin im Benzolkern

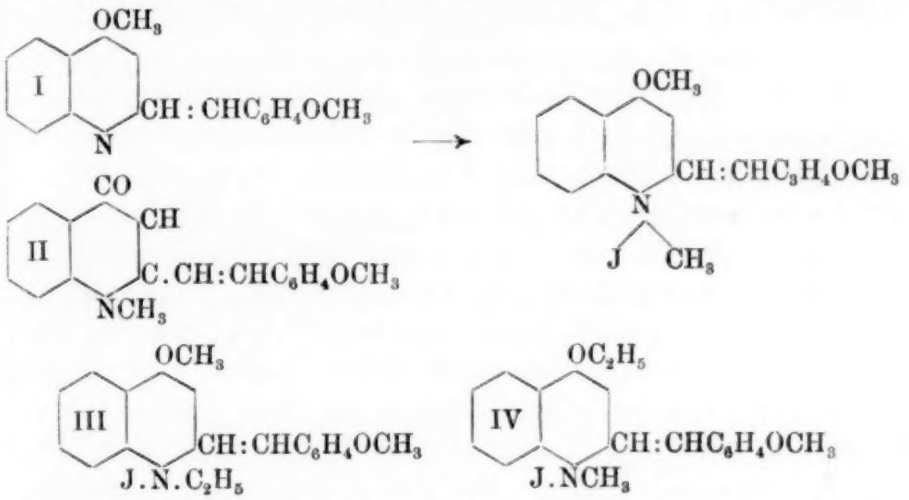
enthält, konnte mit dem Kusparein nicht identifiziert werden. Gegen das γ-Methoxyl scheint der Umstand zu sprechen, daß die quaternäre Ammoniumbase, die aus dem Jodmethylat des Kuspareins bereitet werden kann, beim Erhitzen in wäßriger Lösung in Methylalkohol und das Ausgangsalkaloid zerfällt, während man nach Analogie mit dem Galipin und Kusparin, die beide ein γ-Methoxyl aufweisen, eine Wanderung des CH_3 vom O zum N hätte erwarten sollen. Ein weiterer Umstand, der bisher nicht publiziert, aber in älteren Notizen des einen von uns sich verzeichnet findet, nämlich, daß Kusparein sich beim Erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten von Jodmethyldampf nicht ebenso isomerisieren läßt wie der eine von uns es gemeinsam mit W. Müller[1]) beim Kusparin und gemeinsam mit K. Bönicke[2]) beim Galipin erkannt haben, würde gleichfalls gegen ein $\gamma(OCH_3)$ sprechen. Diese Isomerisierung, die auf der Wanderung des CH_3 vom O zum N beruht, wie in den vorgenannten Arbeiten gezeigt ist, ist lediglich als eine Chinaldonumlagerung anzusehen. Da eine solche Umlagerung bei dem Kusparein nicht eintrat, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß im Kusparein eines der beiden in diesem Alkaloide nachgewiesenen Methoxyle nicht in γ-Stellung im Pyridinkern sich befinden wird. Es muß daher in dem Kusparein ein anderer Chinolinkomplex und vielleicht auch eine andere C-Brücke vorliegen wie in dem Galipin und Kusparin. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Basen von der unitären Formel $C_{19}H_{19}NO_2$ mit 2 (OCH_3)-Gruppen haben sich mit dem Kusparein nicht identisch erwiesen. Sie stimmen weder im Schmelzpunkt noch in dem schwach basischen Charakter mit dem genannten Alkaloide überein. Wodurch die Eigenschaft des Kuspareins, mit Mineralsäuren keine faßbaren Salze zu bilden, verursacht ist, läßt sich vorläufig noch nicht sagen, da sämtlicher in dieser Base enthaltene O an CH_3 gebunden ist, somit weder als CO oder C(OH) schwächend auf die basischen Eigenschaften des Chinolinkerns wirken kann.

Um nun für die eingangs erwähnte Chinaldonumlagerung einen experimentellen Beweis liefern zu können, haben wir

---

[1]) Arch. Pharm. **252**, 459 (1914).
[2]) Arch. Pharm. **258**, 250 (1920).

sowohl von dem hoch- als auch dem niedrig schmelzenden Reaktionsprodukte Jodalkylate dargestellt. Hierbei resultierte in beiden Fällen das gleiche Jodmethylat, hingegen wurden bei Einwirkung von Jodäthyl zwei verschiedene Jodalkylate erhalten. Dieser Fall ist speziell bei den aus γ-Methoxychinaldin und Anisaldehyd entstandenen Reaktionsprodukten eingehend studiert worden. Hierbei gaben das α-(p)-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (Formel I) vom Schmp. 144° dasselbe Jodmethylat (Schmp. 168°) wie das α-(p)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py-γ-ketochinaldin (Formel II) vom Schmp. 283°, während Verbindung I mit C_2H_5J das Jodäthylat III u. Verbindung II



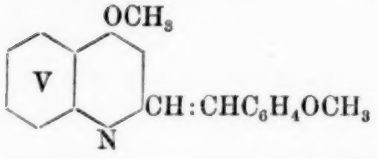
mit Jodäthyl das Jodmethylat des α-(p)-Methoxybenzylidin-γ-äthoxychinaldins (IV) liefern mußte. Beide Verbindungen zeigten die gleiche unitäre Zusammensetzung, aber verschiedene physikalische Eigenschaften. Ihr Hofmannscher Abbau führt zu den Basen vom Schmp. 144° und 283° zurück.

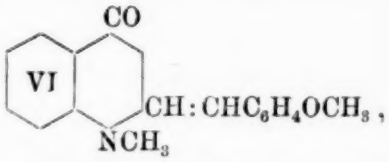
Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente mit Ausnahme einer Versuchsreihe, bei der Veratrumaldehyd mit Chinaldin kondensiert wurde, für die Kondensationsversuche mit verschiedenen Aldehyden das γ-Methoxychinaldin, das nach der Vorschrift von M. Conrad und L. Limpach[1]) bereitet wurde.

[1]) Ber. **20**, 954 (1887); **21**, 1965 (1888).

Die Kondensation von γ-Methoxychinaldin mit Anisaldehyd kann in zweierlei Weise erfolgen. Arbeitet man während der Kondensation dauernd unter Minderdruck, den man mit dem von uns schon bei früheren Versuchen[1]) angewandten Vakuumapparat erzeugt, so gelangt man zu dem p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin (Formel V),





während man beim Erhitzen der Komponenten unter Druck im geschlossenen Rohre zu dem entsprechenden n-Methylchinaldon (Formel VI) kommt. Bei den früheren Kondensationsversuchen hatten wir uns als wasserentziehendem Mittel des Chlorzinks bedient, das den Nachteil besaß, daß die Reaktionsprodukte oft sehr schwierig zinkfrei zu erhalten waren. Wir haben deshalb bei diesen neuen Versuchsreihen Kaliumbisulfat als wasserbindendes Agens benutzt. Durch weitere Versuchsreihen wurde ferner bewiesen, daß man zu dem p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin kommt, wenn man Anisaldehyd und γ-Methoxychinaldin im Rohr mit oder ohne Chlorzink oder mit Kaliumbisulfat unter dauerndem Evakuieren auf 125° erhitzt. Bei der Kondensation ohne Kondensationsmittel wurde durch Evakuieren das gebildete Wasser entfernt und es entstand, wie die Analyse und der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes zeigen, das Stilbazol und nicht etwa das Alkin. Es sind zuweilen auch höhere Erhitzungstemperaturen (150—190°) angewendet worden, doch hat sich gezeigt, daß ein etwa $1^1/_2$ stündiges Erhitzen des Rohinhaltes im Ölbade auf 125° ausreicht, wenn man durch Evakuieren für einen Druck von nur 20 mm Hg-Säule Sorge trägt. Während des Erhitzens schmelzen die organischen Komponenten zunächst zusammen zu einer braunroten Flüssigkeit, die immer zähflüssiger wird, schließlich eine gelbe Farbe annehmend, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Ist die Reaktion beendet, so bringt man den festen klebrigen gelben

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 106 (1924).

Rohrinhalt mit heißer alkoholischer Salzsäure in Lösung und sammelt das aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Chlorhydrat. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch ein Nebenprodukt, einen öligen Bestandteil, der nach hinreichender Reinigung sich als nicht in Reaktion getretenes Methoxychinaldin erwies. Wenn man mit Kaliumbisulfat kondensiert hat, bleibt dasselbe beim Entleeren des Rohrinhaltes mit Alkohol und Salzsäure als unlöslicher Anteil zurück, man bekommt sofort ein reines Chlorhydrat der Chinaldinbase, während bei Anwendung von Chlorzink das ausgeschiedene Chlorhydrat, selbst die daraus durch Umsetzung mit Ammoniak gewonnene Base mehr oder weniger zinkhaltig sich erwiesen hat und deshalb eine wiederholte Reinigung notwendig machte. Aus reinem Chlorhydrat wird die freie Base durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak in der Wärme, Sammeln, Waschen mit Wasser und Krystallisieren aus wenig, eventuell mit etwas Wasser verdünntem Alkohol in großen, stark glänzenden flachen blaßgelben Blättchen vom Schmp. 144° gewonnen. Die Analyse bestätigt die unitäre Zusammensetzung eines p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldins, $C_{19}H_{17}NO_2$ (Formel V).

0,1147 g gaben 0,3289 g CO_2 und 0,0611 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,17 %
H	5,88	5,92 „ .

Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}NO_2.HCl + 2H_2O$, ist in alkoholischer Salzsäure leichter löslich als in wäßriger Salzsäure und wird aus ersterer in gelben Nadeln erhalten, die bei 105° einen Gewichtsverlust zeigen, der 2 Mol. H_2O entspricht.

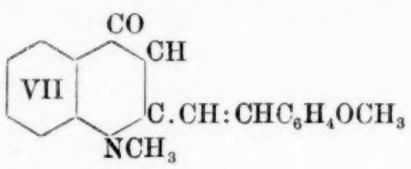
I. 0,1633 g gaben bei 105° eine Abnahme von 0,0173 g.
II. 0,1059 g „ „ 105° „ „ „ 0,0107 g.
III. 0,1446 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0629 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
H_2O	9,9	10,59	10,10	— %
Cl	10,82	—	—	10,61 „ .

Bleibt die alkoholische Lösung, aus der das Chlorhydrat ursprünglich sich abgeschieden hatte, längere Zeit stehen, so scheidet sich nach dem Verdunsten des größten Teiles des

Alkohols ein öliger Bodenkörper ab, der basische Eigenschaften besitzt und nach gründlicher Reinigung, zuletzt durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser als das bei 82° schmelzende, mit dem Aldehyd nicht in Reaktion getretene γ-Methoxychinaldin erkannt wurde. Anfangs, als wir uns zur Reinigung des öligen Bodenkörpers anderer Lösungs- bzw. Krystallisationsmittel bedienten, gelangten wir zu einem krystallinisch erstarrenden Öle von bedeutend niederem Schmelzpunkte (57—58°, 62°), dessen endgültige Reinigung durch Krystallisieren aus Wasser gelang. Für das Ausgangsmaterial spricht auch die Zeiselbestimmung, die 16,9% OCH_3 gab, während ein Methoxychinaldin 17,9% verlangt. Zu der genannten Bestimmung hatte allerdings ein noch nicht aus Wasser krystallisiertes Produkt gedient, daher die große Differenz zwischen dem gefundenen Resultate und der Berechnung.

α-(p)-Methoxybenzylidin-N-methyl-Py-γ-ketochinaldin, $C_{19}H_{17}NO_2$ (Formel VII). Diese Verbindung haben



wir bereits in unserer früheren Mitteilung (a. a. O.) unter dem Namen p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin angeführt. Wir erhielten die genannte Base damals als ein gelblichweißes amorphes hochschmelzendes Pulver, ferner ein krystallisiertes Chlorhydrat und ein krystallisiertes Jodmethylat, deren Analysen uns einwandfreie Werte lieferten. Unsere neuen Untersuchungen haben uns nun überzeugt, daß es sich in dieser Base nicht um ein γ-Methoxychinaldinderivat, sondern um ein N-Methylchinaldon handelt. Auch ist es uns inzwischen gelungen, diese Base in gut krystallisiertem Zustande zu erhalten. Man gelangt nun zu dieser Verbindung, wenn man γ-Methoxychinaldin und Anisaldehyd mit Chlorzink oder Kaliumbisulfat im Rohr unter Druck etwa 2 Stunden auf 185 bis 190° im Ölbade erhitzt. Der Rohrinhalt bildet nach dem Erkalten eine feste braunrote Masse, die, mit alkoholischer Salzsäure in der Hitze behandelt, das Chinaldon als Chlor-

hydrat löst, während Kaliumbisulfat[1]) ungelöst zurückbleibt. Aus der heißen alkoholisch salzsauren Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in orangegelben Nadeln ab, die nach dem Sammeln und Trocknen mit wäßrigem Ammoniak in der Wärme digeriert, das freie Chinaldon in amorphem Zustande ergeben. Die Reinigung durch Krystallisation ist nicht leicht, da die Verbindung selbst beim anhaltenden Erhitzen mit viel Alkohol unter häufigem Schütteln nur sehr schwierig in Lösung geht und aus dieser Lösung beim Erkalten sehr schwierig und meist in geringer Menge nur sich abscheidet. Die perlmutterglänzende Emulsion, die wir bei unseren früheren Versuchen erhalten hatten, zeigte das Flimmern der krystallinischen Verbindung gewissermaßen in Form einer kolloidalen Lösung. Am besten hat sich bisher das Krystallisieren dieser Base erzielen lassen, wenn man sie durch hinreichende Mengen von Alkohol und langanhaltendes Erhitzen in Lösung bringt, dann die Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingt und allmählich erkalten läßt. So gewinnt man die Verbindung in Form von sehr leichten hellgelben, stark silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 283°.

0,0892 g gaben 0,2572 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,66 %
H	5,88	6,37 „

Die anfängliche Vermutung, daß es sich in der bei 283° schmelzenden Verbindung um ein Polymeres der Verbindung vom Schmp. 144° handeln könne, wird durch die Molekulargewichtsbestimmungen, die mittels Carbolsäure als Lösungsmittel nach Eykmann ausgeführt sind, widerlegt. Aus der Phenollösung läßt sich das Ausgangsmaterial unverändert wiedergewinnen.

I. 0,1068 g gaben in 10,0018 g Phenol 0,29° Depression.
II. 0,1734 g „ „ 10,0018 g „ 0,52° „
III. 0,0992 g „ „ 10,2083 g „ 0,27° „

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Mol. 291,15	265,5	241,4	295,14.

[1]) Es ist zweckmäßiger $KHSO_4$ an Stelle von $ZnCl_2$ zu verwenden, da im letzteren Falle das Zink schwer aus der Base zu entfernen ist.

Wenn bei der Kondensation des γ-Methoxychinaldins mit Anisaldehyd eine Chinaldonumlagerung eingetreten, so mußte die Zeiselbestimmung hierüber Aufschluß bringen.

0,1302 g gaben nach der Zeisel-Methoxylbestimmung 0,1092 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
$1\,CH_3$	5,16	5,36 %
$2\,CH_3$	10,32	— „ .

Wir haben das hochschmelzende Chinaldon noch aus dem bei 144° schmelzenden Chinaldinderivat bereiten können, indem wir durch die geschmolzene Verbindung Jodmethyldampf hindurchleiteten, ein Weg, den der eine von uns schon bei der Umwandlung der beiden Alkaloide Kusparin und Galipin in ihre Methylimidbasen angewandt hatte. Je nach der Länge der Einwirkungszeit der CH_3J-Dämpfe auf die geschmolzene Base vom Schmp. 144° erhält man mehr oder weniger reines Chinaldon, dessen Schmp. etwa um 270° lag. Den höheren Schmp. 283° haben wir zuerst an einem Präparate beobachtet, das bei Bestimmung des Molekulargewichtes in Carbolsäure gelöst und aus dieser Lösung wieder isoliert war. Wir haben dann auch bei niederer schmelzenden Präparaten den Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisieren auf 283° erhöhen können. Daß beim Durchleiten von CH_3J eine Wanderung des CH_3 vom γ-ständigen OCH_3 zum N unter Bildung einer NCH_3-Gruppe eingetreten und Veranlassung zur Bildung des hochschmelzenden Chinaldons gegeben hat, lehren die Methoxylbestimmung nach Zeisel und die Methylimidbestimmung nach Herzig-Meyer.

0,2516 g gaben nach Zeisel 0,1909 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
$1(OCH_3)$	10,65	10,01 %.

0,1698 g gaben nach Herzig-Meyer 0,2677 AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
$2\,CH_3$	10,31	10,07 %.

Von den beiden Methoxylgruppen, die in den beiden Versuchskomponenten, dem γ-Methoxychinaldin und dem Anisaldehyd vorgelegen, ist nur eine (OCH_3)-Gruppe noch nachzuweisen, das zweite nach Herzig-Meyer nachgewiesene CH_3 muß somit als NCH_3 in dem bei 283° schmelzenden Reak-

tionsprodukte vorliegen. Da das γ-Methoxychinaldin zur Chinaldonbildung befähigt ist und Chinaldone meist einen höheren Schmelzpunkt als Chinaldine mit OCH_3 zeigen, so waren wir, als wir aus denselben Komponenten zwei isomere Verbindungen vom Schmp. 144° und 283° erhielten, zunächst der Ansicht, daß es sich in der ersten Verbindung um die normale, in der zweiten um die umgelagerte Verbindung, das Chinaldon handeln dürfte, wofür ja die erwähnte Methoxylbestimmung des Produktes vom Schmp. 283° spricht. Als wir daher die bei 144° schmelzende Verbindung auf ihre Methoxylgruppen prüften, mußten wir leider feststellen, daß diese bei genannter Bestimmung sich der hochschmelzenden Verbindung analog verhielt und nur eine Methoxylgruppe nach Zeisel, aber $2CH_3$-Gruppen nach Herzig-Meyer nachzuweisen waren.

I. 0,2977 g der bei 144° schmelz. Verbindung gaben nach Zeisel 0,2460 g AgJ.

II. 0,1160 g der bei 144° schmelz. Verbindung gaben nach Zeisel 0,958 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$1(OCH_3)$	10,65	10,90	10,88 %.

0,2620 g der bei 144° schmelz. Verbindung gaben nach Herzig-Meyer 0,4476 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
$2CH_3$	10,31	10,90 %.

Da, wie aus weiteren Versuchsreihen zu ersehen, eine cis- und trans-Isomerie, die z. B. von C. Räth und E. Lehmann[1]) in der Reihe der Stilbazole festgestellt ist, bei den beiden isomeren Reaktionsprodukten vom Schmp. 144° und 283° ausgeschlossen ist, ein Polymeres aber in der bei 283° schmelzenden Verbindung nicht nachzuweisen war, so bleibt als letzter Ausweg nur die Möglichkeit übrig, daß die Zeiselbestimmung deswegen zu einem falschen Resultate geführt, weil während der Bestimmung schon eine Wanderung des CH_3 vom O zum N erfolgt. Wenn auch derartige Fälle selten vorkommen mögen, so sind doch schon Beweise hierfür in der Literatur vorhanden, daß bei N-haltigen Substanzen während der Reaktion das Alkyl an den Stickstoff wandert und dann

[1]) Ber. 58, 342 (1925).

nur nach Herzig-Meyer bestimmt werden kann. Ein derartiger Fall ist z. B. von Decker[1]) beobachtet worden.

Daß die beiden Verbindungen vom Schmp. 144° und 283° das gleiche Molekulargewicht haben müssen, wird durch die Analyse ihrer Chlorhydrate, Jodmethylate und Jodäthylate außer der schon früher angeführten Molekulargewichtsbestimmung bewiesen.

Wir haben, da von dem bei 283° schmelzenden Chinaldon das Chlorhydrat schon in unserer ersten Mitteilung beschrieben ist, nur noch das bisher unbekannte salzsaure Salz von dem bei 144° schmelzenden Produkte dargestellt und analysiert (vgl. oben).

Jodmethylat des bei 144° schmelzenden p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldins, $C_{19}H_{17}NO_2.CH_3J$. Dieses aus der Base vom Schmp. 144° erhaltene Jodmethylat ist identisch mit dem Jodmethylat, das wir in unserer früheren Mitteilung beschrieben haben. Die früher bereitete Verbindung ist aber ein Chinaldonderivat. Mithin muß, wenn beide Jodmethylate identisch sind, bei der Base vom Schmp. 144° das CH_3J am N aufgenommen sein, bei der Chinaldonbase das Jod vom CH_3J an der NCH_3-Gruppe und das CH_3 am γ-ständigen CO. Das Jodmethylat ist aus der niedriger schmelzenden Base leichter zu erhalten, als aus der hochschmelzenden schwerlöslichen Base. Es entsteht, wenn man gleiche Mengen von Base (Schmp. 144°) und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in einer Druckflasche etwa 4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das Jodmethylat im Rohr in Form von langen gelben Nadeln abgeschieden, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen.

0,1031 g gaben 0,0570 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,31	29,88 %.

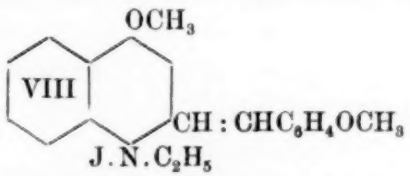
Wir haben unseren früheren Versuch der Darstellung des Jodmethylates aus der hochschmelzenden Base (Schmp. 283°) wiederholt und konnten die frühere Angabe betreffs des Schmp. 168° bestätigen. Allerdings gelingt die Bereitung des Jodmethylates nur dann, wenn man etwa gleiche Gewichts-

[1]) Ber. 35, 3221 (1902).

mengen von Base und Jodmethyl (etwa 0,5 g) in einer hinreichenden Menge Methylalkohol in der Druckflasche erhitzt. Von einer abermaligen Analyse haben wir abgesehen, da eine solche schon in unserer ersten Mitteilung (a. a. O.) angeführt ist.

Wenn nun unsere Vermutung richtig war, daß die Base vom Schmp. 144° das γ-Methoxychinaldinderivat und die Base vom Schmp, 283° das N-Methylchinaldonderivat ist, so mußte die Einwirkung von Jodäthyl zu zwei verschiedenen Jodalkylaten führen, da bei der niedriger schmelzenden Base das C_2H_5J am N allein gebunden, bei der höher schmelzenden Base das Jod an der Methylimidgruppe und C_2H_5 am CO aufgenommen werden mußte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, d. h. wir sind zu zwei verschiedenen Jodalkylaten von gleicher unitärer Zusammensetzung gelangt.

Jodäthylat des bei 144° schmelzenden p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldins, $C_{19}H_{17}NO_2.C_2H_5J$ (Formel VIII). Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde je 1 g



der Base und Jodäthyl in äthylalkoholischer Lösung 4 Stunden in der Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte der Flascheninhalt goldgelbe lange Nadeln ausgeschieden, die, gesammelt, mit kaltem Alkohol nachgewaschen und getrocknet, bei 236° zu sintern begannen und bei 246° schmolzen.

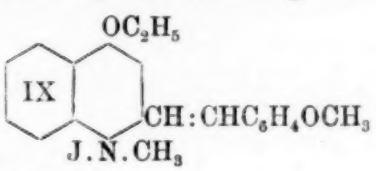
0,1086 g gaben 0,0574 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,39	28,57 %.

Jodäthylverb. des bei 283° schmelzenden α-(p)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py-γ-ketochinolins,

$C_{19}H_{17}NO_2.C_2H_5J$

(Formel IX). Es wurden zur Darstellung dieses Derivates



0,5 g Base und 0,5 g Jodäthyl mit reichlich viel Äthylalkohol in der Druckflasche im Wasserbade 8 Stunden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Da die Lösung freies Jod gelöst enthielt, so wurde der Flascheninhalt nach dem Erkalten mit metallischem Quecksilber geschüttelt und das Filtrat auf ein kleineres Volumen eingeengt. Hat man hierbei den richtigen Konzentrationsgrad erreicht, so scheidet sich das Jodäthylat sofort in schönen gelben Krystallen ab, andernfalls in braunen Öltröpfchen, die beim Verweilen in der alkoholischen Lösung in gut ausgebildete, zu Drusen angeordnete Krystalle übergehen, deren Schmp. zu 208° gefunden wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte sich der Schmp. auf 219°.

0,0978 g gaben 0,0516 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,39	28,52 %.

Als wir nun auf die beiden Jodäthylate in alkoholischer, mit etwas Wasser versetzter Lösung feuchtes Silberoxyd einwirken ließen, sind wir zu den Ausgangsbasen vom Schmp. 144° bzw. 283° zurückgelangt, deren Bildung durch Abspaltung von Methyl- bzw. Äthylalkohol aus den intermediär entstehenden quaternären Ammoniumbasen zu erklären ist.

Daß Methylchinaldon schon bei Zimmertemperatur, rasch und vollständig bei 100° Jodmethyl aufnimmt unter Bildung eines Pseudojodmethylates und letzteres beim Schmelzen unter Abgabe von Jodmethyl das Methylchinaldon zurückliefert, hat bereits L. Knorr[1]) nachgewiesen. Analog dem Schmelzen verläuft nach genanntem Verfasser die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat, wobei ein Zerfall der Ammoniumbase in Methylalkohol und Methylchinaldon eintritt. Daß unser Jodmethylat von der Base, Schmp. 144° bei Einwirkung von Silberoxyd diese Base zurückliefert und nicht die bei 283° schmelzende Base ergab, muß auffallen, da zahlreiche Beispiele in der Literatur anzutreffen sind, bei denen die Umsetzung des Jodalkylates eines Alkoxychinolinderivates mit Silberoxyd zu einem Chinaldonderivat führt. Ferner muß es auffallen, daß bei der Zeiselbestimmung die Base 144° eine

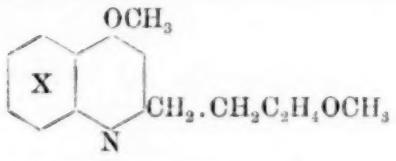
[1]) Ber. 30, 922 (1897).

Wanderung des CH_3 vom O zum N erfährt, während das zur Bereitung dieser Base benutzte γ-Methoxychinaldin bei der genannten Bestimmung normal sich verhält, wie aus dem früher Mitgeteilten zu ersehen ist.

Vielleicht ist die geringere Reaktionsfähigkeit der Base 144° mit HJ daran schuld; es ist, wie der Versuch lehrt, ziemlich langes Erhitzen nötig, ehe in der alkoholischen Silbernitratlösung der Niederschlag entsteht und während der längeren Erhitzungszeit wird die Wanderung des CH_3 vom O zum N erfolgen können.

Um die Frage experimentell zu entscheiden, ob es sich in den Basen vom Schmp. 144° und 283° um cis- und trans-Isomere handeln kann, haben wir diese Basen am Benzalrest hydriert, sind hierbei aber zu verschiedenen Produkten gelangt, wodurch diese Annahme widerlegt wird.

α-(p)-Methoxybenzyl-γ-methoxychinaldin, $C_{19}H_{19}NO_2$ (Formel X). Zur Gewinnung dieser Dihydroverbindung wurden



0,3 g der bei 144° schmelzenden Base in verdünnter Essigsäure gelöst und mit 1 g einer 1prozent. Palladiumtierkohle unter ständigem Schütteln so lange mit Wasserstoff behandelt, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Alkalisiert man dann das Filtrat von der Tierkohle mit Soda, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und verdampft dann den Äther, so hinterbleibt ein Öl, das nach 12 Stunden krystallinisch erstarrte. Die Krystalle zeigten den Schmp. 92°.

0,1115 g gaben 0,3166 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

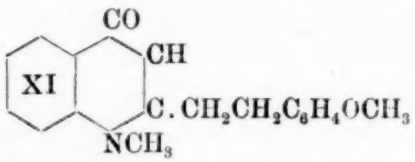
	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	77,46 %
H	6,53	6,74 „.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{19}NO_2.HCl = 1^1/_2 H_2O$. Löst man die hydrierte Base in konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich aus dieser Lösung beim Stehen das Salz in blaßgelben langen Nadeln aus.

I. 0,1542 g verloren bei 105° 0,0125 g.
II. 0,1268 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,0550 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2H_2O$	7,8	8,12 %
Cl	10,76	10,73 „ .

α-(p)-Methoxybenzyl-N-methyl-Py-γ-ketochinaldin, $C_{19}H_{19}NO_2$ (Formel XI). Behandelt man die Base vom



Schmp. 283° in Eisessiglösung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff, so wird letzterer sehr rasch aufgenommen und die anfangs gelbe Lösung entfärbt. Alkalisiert man nun das Filtrat von der Tierkohle mit Kalilauge, so entstehen weiße Schlieren, die von Äther nicht gelöst werden, nach dem Sammeln aber sich aus Alkohol krystallisieren lassen. Man gewinnt so die Dihydroverbindung in weißen, zu Drusen angeordneten Nädelchen, die bei 214° schmelzen.

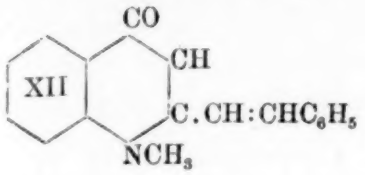
0,1200 g gaben 0,3419 g CO_2 und 0,0711 g H_2O.

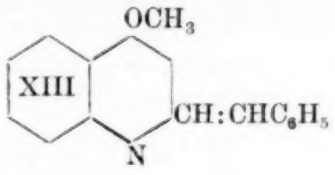
	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	77,70 %
H	6,53	6,63 „ .

Das salzsaure Salz dieser Dihydroverbindung bildete lange, weiße, bei 197° schmelzende Nadeln.

Um festzustellen, ob diese beim Anisaldehyd-Kondensationsversuch beobachtete Chinaldonbildung auch bei anderen Aldehydkondensationsprodukten auftritt, haben wir unseren, in der ersten Mitteilung schon beschriebenen Kondensationsversuch mit Benzaldehyd wiederholt. Wir waren damals, als wir Benzaldehyd mit γ-Methoxychinaldin und Chlorzink im Rohr 28 Stunden auf 180° erhitzt hatten, zu einer krystallinischen, bei 297° schmelzenden Verbindung gelangt, deren Analyse auf ein Benzyliden-γ-methoxychinaldin stimmte. Nach unseren, an dem Anisaldehydkondensationsprodukt gemachten Erfahrungen muß in dieser hochschmelzenden Form aber das α-Benzyliden-N-methyl-Py-γ-ketochinaldin (Formel XII) vorliegen, während das Benzyliden-γ-methoxychinaldin, $C_{18}H_{15}NO$

(Formel XIII) aus denselben Komponenten im Vakuum erhalten wird. Wir haben uns hierbei sowohl des Chlorzinks





als auch des Kaliumbisulfates als wasserentziehendem Mittel bedient und sind zu gleichem Resultate gelangt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei dem Anisaldehydversuch, nur wurde zu Anfang des Versuches wegen starken Schäumens die Temperatur auf 70° gehalten und während des 2 stündigen Erhitzens auf 125° gesteigert. Das dickflüssig gewordene rote Reaktionsprodukt löst man in Alkohol, trennt es vom ungelösten Kaliumbisulfat, wenn solches als Kondensationsmittel Verwendung gefunden hatte, und filtriert die alkoholische Lösung in konzentrierte Salzsäure. Hierbei scheidet sich das Chlorhydrat in gelben Nädelchen aus. Das gesammelte Chlorhydrat wurde von neuem in Alkohol gelöst, mit Natronlauge zur Base umgesetzt und die ölig abgeschiedene Base vom Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade befreit, wobei sie fest wurde. Aus wenig heißem Alkohol läßt sie sich krystallisieren. Man erhält sie so in weißen, zu kugeligen Drusen vereinigten Nädelchen, die bei 142° schmolzen.

0,1356 g gaben 0,4108 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,72	82,65 %
H	5,79	6,24 „ .

Als wir nun mit dieser Substanz die Zeisel-Bestimmung ausführten, konnte Methoxyl nicht ermittelt werden. Der gefundene Wert (0,1869 g gaben 0,0108 g AgJ, entsprechend 0,73 % OCH_3) lag innerhalb der Fehlergrenze, die bei einer derartigen Bestimmung zulässig ist. Als wir dann die Methoxyl- und daran anschließend die Methylimidbestimmung nach Herzig-Meyer ausführten, erhielten wir bei der ersteren wieder ein negatives Resultat und bei letzterer den für 1 CH_3 stimmenden Wert.

I. 0,2146 g gaben nach Zeisel 0,0078 g AgJ.
II. 0,2146 g „ „ Herzig-Meyer 0,2116 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$1OCH_3$	11,88	0,4	— %
$1CH_3$	5,75	—	6,29 „ .

Nach diesen Resultaten ist anzunehmen, daß bei der Zeisel-Bestimmung bereits die gleiche Umlagerung des CH_3 vom O zum N eintritt, wie es bei dem Anisaldehydversuch schon beschrieben ist und daß die Methylgruppe nach der vorherigen Wanderung nur noch nach Herzig-Meyer erkannt wird.

Um festzustellen, ob der von E. Späth[1]) bei der Synthese des Kusparins eingeschlagene Weg zu dem gleichen Resultate wie das bei unseren Kondensationen angewendete Vakuumverfahren führt, haben wir das γ-Methoxychinaldin mit Piperonal einerseits nach den Angaben von Späth, andererseits nach dem im früheren Teile der Arbeit kurz skizzierten Verfahren kondensiert. In beiden Fällen entstand die gleiche Dehydrobase vom Schmp. 186°, die bei der Hydrierung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff das Kusparin vom Schmelzpunkt 91,5° lieferte. Da E. Späth in seinem synthetisch dargestellten Kusparin nach Zeisel 2 Methoxylgruppen ermitteln konnte, so mußte eine Wanderung des CH_3 vom O zum N bei der Darstellung der Dehydrobase ausgeschlossen sein, da sonst nach der Hydrierung die bei 194° schmelzende Methylimidbase hätte resultieren müssen. Da unsere bereits beschriebenen Kondensationsprodukte des γ-Methoxychinaldins mit Anisaldehyd und Benzaldehyd unter den gleichen Bedingungen bereitet sind wie das vorgenannte Kondensationsprodukt mit Piperonal, so ist zu vermuten, daß unsere Reaktionsprodukte vom Schmp. 144° und 142° das γ-Methoxyl noch ebenso unverändert enthalten wie das synthetische Kusparin und seine bei 186° schmelzende Dehydrobase und daß die von uns gefundenen Werte für die Zeisel-Bestimmung ihre Erklärung in einer während der Bestimmung erfolgenden Methylwanderung finden.

[1]) Ber. 57, 1250 (1924).

Daß bei solchen beobachteten Umlagerungen der im α-CH_3 des Chinaldinderivates bei der Kondensation eingetretene Aldehydrest nicht ohne Einfluß ist, lehren die beiden folgenden Versuchsreihen mit o- und mit m-Methoxybenzaldehyd, bei denen im Vakuum vorzugsweise niedrig schmelzende, zuweilen aber auch hochschmelzende Reaktionsprodukte erhalten wurden. Letztere verdanken ihre Entstehung beim Arbeiten im Vakuum mehr einem Zufall, da ihre Wiedergewinnung uns Schwierigkeiten bot. Diese Körper unter Benutzung von Druck darzustellen, haben wir unterlassen, da uns nur die Hydrierungsprodukte der normalen Chinaldinderivate interessierten und als solche mußten wir nach den gemachten Erfahrungen die niedriger schmelzenden Reaktionsprodukte ansehen.

α(o)-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, $C_{19}H_{17}NO_2$. Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden äquivalente Mengen von γ-Methoxychinaldin und o-Methoxybenzaldehyd, der nach der Vorschrift von H. Voswinkel[1]) bereitet war, mit Kaliumbisulfat unter anhaltendem Evakuieren erhitzt. Bei 135° trat lebhaftes Aufwallen ein, bei 165° wurde der Rohrinhalt rot und dickflüssig, ohne fest zu werden. Löst man den Rohrinhalt nach dem Erkalten in alkoholischer Salzsäure, trennt vom ungelösten Kaliumbisulfat, so scheidet das Filtrat beim Erkalten zitronengelbe Nadeln aus, die den Schmp. 191° zeigten. Digestion dieses Salzes mit wäßrigem Ammoniak in der Wärme liefert die freie Base, die aus Alkohol krystallisiert, lange gelbe, bei 130° schmelzende Nadeln bildet.

I. 0,2112 g gaben 0,6047 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.
II. 0,1240 g „ 5,5 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	78,31	78,11	— %
H	5,88	5,88	— „
N	4,81	—	5,09 „ .

α(o)-Methoxybenzyl-γ-methoxychinaldin, $C_{19}H_{19}NO_2$. Diese Dihydroverbindung erhielten wir, wenn die bei 130° schmelzende Base in essigsaurer Lösung mit Palladiumtier-

[1]) Ber. 15, 2024 (1882).

kohle und Wasserstoff so lange unter Schütteln behandelt wird, bis die berechnete Menge von Wasserstoff aufgenommen ist. Das essigsaure Filtrat war noch gelb gefärbt; gab mit Ammoniak ein klebriges Produkt, dessen ätherische Lösung nach dem Trocknen einen festen Rückstand lieferte, der beim Krystallisieren aus Ligroin sich in gelbe harte Drusen (Dehydroverbindung) und weiße, bei 102° schmelzende Krystalle zerlegen ließ. Die erste Fraktion, in der das nicht hydrierte Ausgangsmaterial vorlag, wurde abermals hydriert, gab dann eine farblose Lösung und bei der Weiterverarbeitung eine neue Menge der bei 102° schmelzenden Dihydroverbindung. Aus verdünntem Alkohol wurde dann das gesamte Dihydroprodukt nochmals umkrystallisiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 108° erhöhte.

0,0974 g gaben 0,2783 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	77,81 %
H	6,53	6,71 „ .

Wir haben auch von dem bei 191° schmelzenden Chlorhydrat eine Chlorbestimmung ausgeführt, die vermuten läßt, daß das Salz 1 Mol. Krystallwasser enthält. Erhitzen des Salzes bei 105° ließ eine deutliche Gewichtsabnahme erkennen, doch war die Menge des zur Wasserbestimmung dienenden Salzes zu gering, so daß dieser von uns für den eventuellen Wassergehalt ermittelte Wert keinen Anspruch auf allzu große Genauigkeit machen kann.

Das Pikrat der Dihydrobase, $C_{19}H_{19}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, dieses Salz entsteht aus der hydrierten, bei 108° schmelzenden Base und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung in Form von gelben, bei 176° schmelzenden Nadeln. Es ist bedeutend leichter in Alkohol löslich als das Prikrat der nicht hydrierten Base (Schmp. 130°), dessen Schmp. 208° ergab und das aus feinen gelben, zu Drusen angeordneten Nädelchen bestand.

0,1098 g gaben 10,4 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,73	10,87 % .

α (o)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py-*γ*-ketochinaldin, $C_{19}H_{17}NO_2$. Wir sind zu dieser hochschmelzenden

Verbindung auf demselben Wege gelangt, der uns zu dem Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin geführt hat. Es müssen in diesem speziellen Falle, als diese Chinaldonverbindung entstand, für eine Umlagerung besonders günstige Verhältnisse vorgelegen haben, da nach unseren bisherigen Versuchen die Wanderung des CH_3 vom γ-ständigen OCH_3 zum N nur unter Druck, in dem vorliegenden Falle aber unter Minderdruck eingetreten war. Der hohe Schmelzpunkt aber und die Analyse sprechen entschieden für ein Chinaldonderivat. Es wurde die Base unter denselben Bedingungen erhalten wie die Base vom Schmp. 130°, gleiche Substanzmengen, gleiche Temperatur- und Minderdruck wurden in beiden Fällen angewandt, wir vermögen daher vorderhand nicht zu entscheiden, welches Moment die eigentliche Veranlassung zu der Chinaldonumlagerung gegeben hat. Das aus dem Reaktionsprodukte isolierte Chlorhydrat bildete gelbe Nädelchen, die freie, durch Umsetzung mit Ammoniak erhaltene und aus Alkohol krystallisierte Base bildete ein aus mikroskopisch kleinen balkenförmigen Krystallen bestehendes schwefelgelbes Pulver und schmolz bei 268°.

0,0888 g gaben 0,2540 g CO_2 und 0,0510 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,03 %
H	5,88	6,42 „ .

α(m)-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, $C_{19}H_{17}NO_2$. Diese Verbindung ist schon von uns früher[1]) dargestellt, doch konnte damals für die krystallisierte Base vom Schmp. 134,5° kein einwandfreies Analysenmaterial erhalten werden. Wir haben die Versuche wiederholt und sind, als wir äquivalente Mengen von m-Methoxybenzaldehyd und γ-Methoxychinaldin unter vermindertem Druck in Gegenwart von Chlorzink erhitzten, zu der schon früher erhaltenen Base gelangt, als wir mit Kaliumbisulfat aber arbeiteten, sind wir zu einem hochschmelzenden Produkte (231°) gelangt, dessen Wiedergewinnung uns Schwierigkeiten bot und dessen Entstehung einem Zufall zuzuschreiben ist, wie wir ihn analog bei dem o-Methoxybenzaldehydkondensationsversuch beobachten konnten. Wir erhielten den bei 231° schmelzenden Körper, in dem

[1]) Dieses Journ. [2] **109**, 114 (1924).

sicher ein durch Umlagerung entstandenes Chinaldonderivat vorliegt, in gelblichweißen dünnen Nädelchen. Da die Elementaranalyse verunglückte und die Wiedergewinnung unter vermindertem Druck nicht gelang, so haben wir uns auf das Studium der bei 134,5° schmelzenden Base beschränkt. Letztere haben wir sowohl als zweite Krystallfraktion neben dem bei 231° schmelzenden Produkte als auch als alleiniges Reaktionsprodukt bei der mit Chlorzink ausgeführten Kondensation isolieren können. Das salzsaure Salz dieser Base, aus dem dickflüssigen Reaktionsprodukte mit alkoholischer Salzsäure gewonnen und aus verdünnter Salzsäure krystallisiert, bildet hellzitronengelbe Nädelchen vom Schmp. 207°. Umsetzung dieses Salzes mit Ammoniak und Krystallisieren der freien Base aus Alkohol liefert diese in Form von kleinen gelblichen Rhomben. Die letzten Spuren von Zink wurden der Base in essigsaurer Lösung mittels H_2S entzogen, das Filtrat nach Austreiben des H_2S mit Soda alkalisiert und die gefällte Base durch abermaliges Umkrystallisieren gereinigt. Hierdurch erhöhte sich der Schmelzpunkt von 133,5 auf 134,5°.

0,1082 g gaben 0,3084 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	77,80 %
H	5,88	6,04 „ .

α(m)-Methoxybenzyl-*γ*-methoxychinaldin, $C_{19}H_{19}NO_2$. Als die bei 134,5° schmelzende Base in essigsaurer Lösung in der üblichen Weise hydriert wurde, war nach mehrstündiger Einwirkung die anfangs gelb gefärbte essigsaure Lösung entfärbt und gab nach dem Filtrieren, Alkalisieren mit Ammoniak und Ausäthern ein Öl, das nach längerem Stehen zu weißen, schuppenartigen Drusen erstarrte. Letztere schmolzen bei 49°.

0,1354 g gaben 0,3884 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	78,26 %
H	6,53	6,31 „ .

Platinsalz, $(C_{19}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6$, aus der salzsauren Lösung der hydrierten Base mit Platinchlorid erhalten und aus der Lösung in alkoholischer Salzsäure in gelben derben Prismen gewonnen, die sich als krystallwasserfrei erwiesen.

0,0714 g gaben 0,0140 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,67	19,61 %.

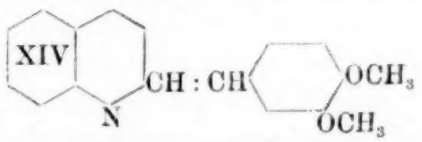
Pikrat, $C_{19}H_{19}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das in alkoholischer Lösung bereitete Salz bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

0,1128 g gaben 10,6 ccm N bei 26° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,73	10,79 %.

Zum Schluß sei noch über einen Kondensationsversuch berichtet, bei dem wir Chinaldin mit Varatrumaldehyd kondensierten und auf diese Weise zu einem Stilbazol gelangten, das 2 (OCH_3)-Gruppen in der Phenylgruppe des α-ständigen Benzylidenrestes enthielt.

3,4-Dimethoxybenzylidenchinaldin, $C_{19}H_{17}NO_2$ (Formel XIV). Zur Bereitung dieser Verbindung wurden äqui-



valente Mengen von Chinaldin und Veratrumaldehyd mit Kaliumbisulfat unter vermindertem Drucke etwa 2 Stunden auf 130° erhitzt. Aus dem erkalteten Rohrinhalt wurde mit alkoholischer Salzsäure unter gleichzeitiger Abtrennung des Kaliumbisulfates das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes isoliert. Dasselbe bildet rote Krystalle, liefert bei der Digestion mit wäßrigem Ammoniak die freie Base, die aus Alkohol in weißen derben Krystallen von balkenförmiger Beschaffenheit und vom Schmp. 109—110° erhalten wird.

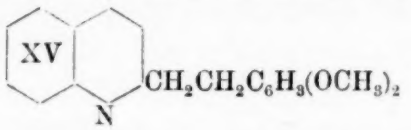
0,1033 g gaben 0,2964 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,26 %
H	5,88	5,77 „ .

Als wir bei einer anderen Versuchsreihe als Erhitzungstemperatur 155° bei Minderdruck anwandten, war die Umsetzung der Komponenten schon nach 15 Minuten erreicht. Aber auch bei niederer Temperatur (110°) gelingt die Umsetzung schon, nur ist dann eine längere Erhitzungszeit erforderlich. Als wir an Stelle von Kaliumbisulfat Chlorzink als kondensierendes Agens benutzten, war das isolierte Produkt

ölig und die aus diesem Öle gewonnenen Salze, das krystallisierte Chlorhydrat und das krystallisierte Platinsalz gaben bei der Analyse schlechte Werte.

3,4-Dimethoxybenzylchinaldin, $C_{19}H_{19}NO_2$ (Formel XV). Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde die Base vom Schmelz-



punkt 109—110° in essigsaurer Lösung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff in der üblichen Weise behandelt, das Filtrat von der Tierkohle nach vollendeter Reduktion ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Ausschüttelung gab nach dem Abdunsten ein öliges Produkt, das nach etwa 8tägigem Stehen zu weißen Krystalldrusen erstarrte, die bei 52° schmolzen. Die Base bildet ein krystallisiertes Chlorhydrat und ein krystallisiertes Platindoppelsalz $(C_{19}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6$, das in krystallwasserfreien blattartigen Gebilden von orangener Farbe aus alkoholisch salzsaurer Lösung mit Platinchlorid erhalten wurde.

I. 0,1323 g gaben nach Dennstedt 0,2229 g CO_2, 0,0525 g H_2O, 0,0259 g Pt und 0,1142 g AgCl.
II. 0,1090 g gaben 0,0208 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	45,97	45,97	— %
H	4,06	4,46	— „
Pt	19,68	19,58	19,2 „
Cl	21,45	21,35	— „ .

Durch die vorstehend angeführten Versuchsreihen ist zu ersehen, daß weder die Dehydrobasen, die aus γ-Methoxychinaldin und p-, o-, oder m-Methoxybenzaldehyd, noch die aus Chinaldin und Veratrumaldehyd entstehen, bei der Hydrierung das Kusparein gaben, da die mit p- und o-Methoxybenzaldehyd gewonnenen Verbindungen viel höhere Schmelzpunkte als dieses Alkaloid zeigen, während die Schmelzpunkte der beiden anderen dargestellten Basen niederer liegen. Vor allem aber spricht gegen dieses Alkaloid der ausgesprochen basische Charakter, den unsere hydrierten Basen aufweisen, was durch die Darstellung von Salzen bzw. Doppelsalzen bewiesen wird.

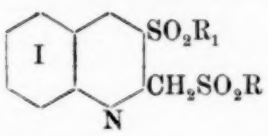
Über die Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen, ihre Spaltung durch Reduktion und Säure, sowie über ihre Konstitutionsbestimmung.

Von

J. Tröger und **G. Pahle.**

(Eingegangen am 20. Dezember 1925.)

Zweierlei Gesichtspunkte sind für die vorliegende Arbeit maßgebend gewesen, erstens sollte festgestellt werden, ob in den β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen (Formel I) beide



schwefelhaltigen Reste bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff sich in Form von Thiophenolderivaten abspalten lassen und zweitens, ob außer der Säurespaltung noch ein anderer Weg sich finden ließe, um bei Verbindungen vom Typ I mit verschiedenen Radikalen R und R_1 die Konstitution bestimmen zu können. J. Tröger und K. v. Seelen[1]) haben Verbindungen von der allgemeinen Formel I aus Diarylsulfonacetonen und o-Amidobenzaldehyd dann erhalten, wenn sie, von sehr reinen Ausgangsmaterialien ausgehend, diese ohne Lösungsmittel und Katalysator erhitzten. Zeit und Höhe des Erhitzens mußte auf rein empirischem Wege in jedem einzelnen Falle ermittelt werden. Bei Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist deren Reingewinnung dadurch erschwert, daß diese Chinolinabkömmlinge keine ausgesprochen basischen Eigenschaften mehr zeigen und von nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial, sowie von Umwandlungsprodukten des Amidobenzaldehydes nur mittels fraktionierter Krystallisation getrennt werden können. Wenn in dem zur Synthese be-

[1]) Dies. Journ. [2] **105**, 208 (1922).

nutzten Diarylsulfonaceton eine Verbindung mit zwei verschiedenen Radikalen vorliegt $RSO_2CH_2.COCH_2SO_2R_1$, so sind bei der Friedländerschen Chinolinsynthese zwei Möglichkeiten denkbar, R_1 kann in β- oder in α-Stellung am Sulfonradikal gebunden sein. Genannte Autoren haben sich in solchen Fällen der Säurespaltung bedient, d. h. die im α-CH_3 stehende SO_2R- oder SO_2R_1-Gruppe durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck abgespalten, während die β-ständige SO_2R_1- oder SO_2R-Gruppe diesem Eingriff widersteht. Schmelzendes Ätzkali läßt beide schwefelhaltigen Reste unberührt und nascierender Wasserstoff (Sn und Salzsäure) eliminiert beide Gruppen, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird. Ein Versuch, durch eine schwächere Reduktion nur die Abspaltung der α-ständigen SO_2R-Gruppe zu erreichen, hat sich praktisch nicht durchführen lassen, so daß zur Konstitutionsbestimmung nur der alte Weg übrig blieb, d. h. die von genannten Autoren benutzte Säurespaltung, die insofern eine kleine Änderung erfuhr, als rauchende Salzsäure an Stelle der früher benutzten konzentrierten Salzsäure trat. Daß nicht jedes Ketonderivat bei der Friedländerschen Chinolinsynthese mit o-Amidobenzaldehyd reagiert, ist aus der Literatur zu ersehen. Mit der Größe des Molekulargewichtes des angewandten Ketons beginnt die katalytische Wirkung von Natronlauge und Natriumäthylat bei der genannten Synthese abzunehmen oder ganz zu versagen. Wie J. Tröger und W. Menzel[1]) gezeigt, reagiert o-Amidobenzaldehyd glatt in alkoholischer, etwas Alkali enthaltender Lösung mit einem Monoarylsulfonaceton

$$RSO_2CH_2COCH_3,$$

während bei den Diarylsulfonacetonen $RSO_2CH_2COCH_2SO_2R$ und bei Arylsulfonessigsäurederivaten RSO_2CH_2COOH nach den Versuchen von J. Tröger und K. v. Seelen[2]), sowie von J. Tröger und Köppen-Kastrop[3]) nur das Erhitzen der reinen trocknen Komponenten zum Ziele führt. Bei den letzterwähnten Umsetzungen wurden Temperaturen über und unter 200° gewählt und die Erhitzungsdauer schwankte bei

---

[1]) Dies Journ. [2] **103**, 188 (1921).
[2]) Daselbst **105**, 208 (1922).
[3]) Daselbst **104**, 335 (1922).

den einzelnen Versuchen zwischen Minuten und Stunden. In der vorliegenden Arbeit ist nun der Beweis erbracht, daß man auch bei niederer Temperatur (Wasserbad) eine Kondensation erreichen kann, wenn man die Erhitzungszeit verlängert. Wie schon früher erwähnt, bewirkt aus Zinn und Salzsäure entwickelter Wasserstoff im atomaren Zustande die gleichzeitige und nicht eine stufenweise Abspaltung der SO_2R-Gruppen in den β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen, während gegen Natriumamalgam diese Verbindungen resistent sind. Nach Friedländer und Lucht[1]) sind bei den Sulfosäuren des Naphthalins durch Natriumamalgam α-Sulfosäuregruppen abspaltbar, während die SO_3H-Gruppe in β-Stellung in der Regel fester haftet und nur bei sehr langer Einwirkung unter Eintritt von Nebenreaktionen eliminiert wird. Auch an Chinolinderivaten ist von E. Besthorn und B. Geisselbrecht[2]) die lockere Bindung der SO_3H-Gruppe in α-Stellung nachgewiesen, da sowohl Chinolin- als auch Lepidin-α-sulfosäure schon beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von SO_2 in Carbostyril, bzw. α-Oxylepidin übergehen. Daß die in der vorliegenden Arbeit behandelten Chinolinderivate gegen Ätzkali und gegen alkalische Reduktionsmittel im Gegensatz zu den Chinolinsulfosäuren so beständig sind, dürfte wohl in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß in ersteren Sulfone und keine Sulfosäuren vorliegen. Sulfone sind bekanntlich gegen Reagenzien sehr beständig, die Sulfonsäuren hingegen sehr reaktionsfähig. Die im experimentellen Teile dieser Arbeit beschriebenen Reaktionsversuche sind analog ausgeführt, wie sie J. Tröger und K. Brohm[3]) bei β-Arylsulfonchinaldinen und J. Tröger und D. Dimitroff[3]) bei α-Phenyl-β-arylsulfonchinolinen beschrieben haben, sie führten bei gleichen Radikalen (R) zu einem Thiophenolderivat, bei ungleichen Radikalen (R) und (R_1) zu einem Gemisch zweier Thiophenolderivate, als zweites Spaltungsstück entstand Tetrahydrochinaldin. Durch eine neuere Arbeit von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss[4]), die sich mit der Hydrierung des Chin-

[1]) Ber. 26, 3028 (1893).
[2]) Ber. 53, 1017 (1920).
[3]) Dies Journ. [2] 111, 176 u. 193 (1925).
[4]) Ber. 56, 1338 (1923).

aldins (im Druckhydrierungsapparat mit Ni als Katalysator und Tetralin oder Dekalin als Suspensionsmittel) befaßt, ist der Nachweis geliefert, daß nicht bloß der Pyridinkern, sondern auch der Benzolkern hydriert wird, wenn letzterer keinen Substituenten enthält. CH_3 in α im Pyridinkern veranlaßt die Bildung von 4% Bzl. Tetrahydroprodukt neben 96% Py.-Tetrahydroprodukt; CH_3 in β oder γ bewirken, daß 33% Bzl. neben 66% Py.-Tetrahydroprodukt sich bilden. Die von genannten Autoren mit Benzoylierung durchgeführte Trennung des Bzl.- und Py.-Hydrierungsproduktes ist auch in der vorliegenden Arbeit, soweit das schwierig zu beschaffende Ausgangsmaterial ausreichte, versucht worden und lehrte, daß auch bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure der Benzolkern hydriert wird, man somit ein Gemenge zweier Hydrierungsprodukte erhält. Die alte Methode der Reduktion mit Zinn und Salzsäure scheint frei von Nebenreaktionen zu sein, was bei anderen Reduktionsmitteln nicht immer der Fall ist, da z. B. Padoa und Carughi[1]) bei der Reduktion von Chinolin mit Nickel und Wasserstoff zum α-Mtehylindol gelangten. Daß die Beschaffenheit des zur Reduktion verwendeten Zinns für die Schnelligkeit der Reaktion von großer Bedeutung ist, hat bereits Th. Methner[2]) gezeigt. Um zu den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Chinolinderivaten zu kommen, sind Monoarylsulfonacetonbromide, $RSO_2CH_2COCH_2Br$, durch Bromieren des entsprechenden Ketons bereitet, diese Bromide wurden dann mit sulfinsaurem Salz in Diarylsulfonacetone umgesetzt und letztere mit o-Amidobenzaldehyd zu den Chinolinen kondensiert. Es ist auch der Versuch gemacht worden, in den genannten Bromiden statt des zweiten Sulfonrestes eine einfachere Gruppe einzuführen, doch haben alle Bemühungen bisher nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Man kann zwar das Brom durch Chlor und Jod, nicht aber durch OH, OR oder NO_2 ersetzen. Entweder erfolgte keine Umsetzung, oder es trat Zersetzung unter Bildung eines Arylmethylsulfons RSO_2CH_3 ein.

[1]) Gazz. chim. ital. 36, II, 660 (1906).
[2]) Ber. 27, 2692 (1894).

Experimenteller Teil.

Die zu nachstehend beschriebenen Versuchen benutzten Arylsulfonacetonbromide wurden aus Monoarylsulfonacetonen durch Bromieren in der Kälte in Eisessig oder Benzollösung bereitet. Die Ketone selbst gewinnt man durch Erhitzen von sulfinsaurem Salz mit Monochloraceton in alkoholischer Lösung. Verschiedentlich gelangt man bei den Bromiden bei Anwendung gelinder Wärme (30—40°) schneller zum Ziele und erreicht auch eine bessere Ausbeute. Da die Bromide in Äther meist nicht löslich, so eignet sich Äther zum Reinigen der oft öligen und schmierigen Bromierungsprodukte, indem man diese nach dem Mazerieren mit Äther absaugt und nachwäscht. Öfter entsteht beim Bromieren ein Gemisch von Mono- und Dibromid, das man an Stelle des reinen Monobromides zur Bereitung des Diarylsulfonacetons benutzen kann, da bei Einwirkung von sulfinsaurem Salz nur eines von den beiden Bromatomen des Dibromides durch den Rest SO_2R, das andere Bromatom aber hierbei durch Wasserstoff ersetzt wird. Wie in der Einleitung schon gesagt, ist in den Monobromiden das Brom leicht gegen Chlor oder Jod, nicht aber gegen Hydroxyl austauschbar. Silberoxyd gab kein faßbares Hydroxyd, Natronlauge entzog Brom und gab Arylmethylsulfon und Glykolsäure als Spaltungsprodukte. Ferner gelang die Umsetzung des Bromides bzw. des entsprechenden Jodides mit Silber-, Blei- und Alkaliacetat nicht. Wäßrige Sodalösung bewirkt in der alkoholischen Bromidlösung die Spaltung und Sulfonbildung, analog der Natronlauge. Ferner gelang mit den Bromiden nicht die Umsetzung mit Silbernitrit, Natriumthiosulfat und arylthiosulfonsaurem Salze. Mit frisch gefälltem AgCl ist das Brom hingegen leicht durch Chlor ersetzbar. Als z. B. p-Toluolsulfonacetonbromid in alkoholischer Lösung mit AgCl unter häufigem Schütteln etwa $^1/_2$ Stunde erhitzt wurde, schieden sich aus dem heißen Filtrat von AgBr feine, weiße Blättchen vom Schmp. 140° ab, in denen das p-Toluolsulfonacetonchlorid, $C_7H_7SO_2CH_2COCH_2Cl$ vorlag. Die Umsetzung erfolgte fast quantitativ.

0,1580 g gaben 0,0885 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,39	14,1 %.

Analog erhält man mit AgJ das p-Toluolsulfonacetonjodid, $C_7H_7SO_2CH_2COCH_2J$ in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 102°. Ist in warmer Essigsäure löslich, scheidet sich aus dieser Lösung auf Wasserzusatz wieder krystallinisch ab.

0,1380 g gaben 0,0965 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	37,57	37,80 %.

In der Annahme, daß bei einer Umsetzung eines Bromides mit o-Amidobenzaldehyd vielleicht das Halogen gegen OH ausgetauscht werden könne, wie es beispielsweise bei Darstellung des β-Oxychinaldins aus o-Amidobenzaldehyd und Chloraceton in wäßrig alkalischer Lösung nach W. Königs und F. Stockhausen[1]) möglich ist, wurde p-Toluolsulfonacetonbromid mit o-Amidobenzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückfluß erhitzt. Hierbei entstand in geringer Menge ein bromfreies, S- und N-haltiges, in feinen weißen Blättchen (Schmp. 187°) krystallisierendes Produkt, dessen Darstellung bei weiteren Versuchsreihen nicht wieder gelang, sondern seine Entstehung einem Zufall verdankt.

Die Diarylsulfonacetone, $RSO_2CH_2COCH_2SO_2R_1$, mit zwei gleichen oder verschiedenen Radikalen entstehen bei Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf vorgenannte Monobromide bzw. Dibromide. Der Eintritt der Reaktion ist am Auftreten einer hellroten bis dunkelweinroten Färbung der erhitzten alkoholischen Lösung zu erkennen. Oft erfolgt die Abscheidung des krystallinischen Reaktionsproduktes ganz plötzlich. Die Ausbeute erreicht höchstens 50%.

β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethane (Formel I) werden durch Erhitzen der Diarylsulfonacetone mit o-Amidobenzaldehyd im Rohr bei einer Temperatur erhalten, die etwa dem Schmelzpunkt des benutzten Ketons entspricht. Wesentlich für ein gutes Gelingen ist die äußerste Reinheit der Versuchskomponenten, vor allem ein möglichst frisch bereiteter o-Amidobenzaldehyd. Das früher für ein Kennzeichen der eingetretenen Kondensation gehaltene Auftreten von Wasser im oberen kälteren Rohrende kann seinen Grund auch in der

[1]) Ber. 35, 2554 (1902).

Entstehung eines Kondensationsproduktes, das aus dem Aldehyd allein gebildet ist, haben, da bei allen Versuchen immer reichliche Mengen von amorphen Aldehydkondensationsprodukten sich bilden. Versuche, die Kondensation des o-Amidobenzaldehydes mit dem Diarylsulfonaceton in einem evakuierten Rohr günstiger zu gestalten, waren ergebnislos, hingegen konnte durch neuere Versuchsreihen festgestellt werden, daß die Kondensation auch bei niederer Temperatur (Wasserbad) gelingt, wenn man die Erhitzungsdauer genügend verlängert.

o-Anisolsulfonmonobromaceton,

$$C_{10}H_{11}SO_4Br = o(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COCH_2Br;$$

aus o-Anisolsulfonaceton[1]) (2 g) mit 1,4 g Brom in Benzollösung erhalten. Man läßt bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren bis zur völligen Verdunstung des Benzols stehen, mazeriert das ölige braune Produkt mit Äther, sammelt es, wäscht mit Äther nach und krystallisiert aus Alkohol. Kleine, farblose, derbe Prismen, Schmp. 115°, löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1090 g gaben 0,1561 g CO_2, 0,0363 g H_2O und 0,0660 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,08	39,05 %
H	3,58	3,70 „
Br	26,05	25,78 „.

o-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $C_{17}H_{18}S_2O_6$ = $o(CH_3)C_6H_4SO_2CH_2COCH_2SO_2C_7H_7(p)$, wurde sowohl durch 2stündiges Erhitzen von o-Anisolsulfonmonobromaceton (3 g) mit p-toluolsulfinsaurem Natrium (2 g), als auch aus p-Toluolsulfonmonobromaceton (2 g) und o-anisolsulfinsaurem Natrium (1,7 g) in alkoholischer Lösung bereitet. Beim Erhitzen wird die Lösung dunkelweinrot, nach dem Erkalten scheidet sie das krystallinische Reaktionsprodukt neben überschüssigem Sulfinat aus, die ebenso wie der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Mutterlauge durch Digerieren mit kaltem Wasser sich trennen lassen. Aus siedendem Alkohol gereinigt, bildet das Keton farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 177°, in kaltem Wasser und Alkohol kaum, in siedendem Alkohol leichter löslich.

[1]) Dies Journ. [2] 87, 293 (1913).

0,1130 g gaben 0,2217 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.

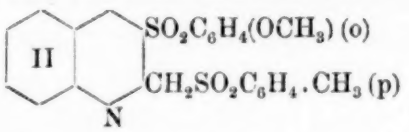
	Berechnet:	Gefunden:
C	53,40	53,50 %.
H	4,71	4,62 „.

Phenylhydrazon, $C_{23}H_{24}N_2S_2O_5$, in wäßrig-alkoholischer Lösung aus dem Keton mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat erhalten. Kleine gelbe Rhomboeder, aus Alkohol, Schmp. 113°, in Essigsäure leicht, in Alkohol schwerer löslich.

I. 0,0908 g gaben 0,1947 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.
II. 0,1102 g „ 5,7 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	58,43	58,48	— %
H	5,08	5,13	— „
N	5,93	—	6,03 „.

β-(o)-Anisolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethan, $C_{24}H_{21}NS_2O_5$ (Formel II), entsteht, wenn man o-Amidobenz-



aldehyd und o-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton, gut gemischt, im Rohr langsam 1 Stunde lang bis auf 160° erhitzt. Hierbei tritt Abspaltung von Wasser ein, der Rohrinhalt bildet eine gelbbraune bis dunkelgrüne Schmelze, die beim Erkalten glasig wird. Zur Reingewinnung des Reaktionsproduktes kocht man die glasige Masse erst mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol unter Benutzung von Tierkohle fraktioniert. Hierbei erhält man das Chinolinderivat als sehr feinen Krystallsand, hexagonale Krystalle unter dem Mikroskop zeigend, vom Schmp. 208°. In Wasser und Mineralsäuren ist die Verbindung unlöslich, in heißem Alkohol und Eisessig löslich.

I. 0,1000 g gaben 0,2244 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.
II. 0,1841 g „ 4,5 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	61,64	61,20	— %
H	4,50	4,57	— „
N	2,99	—	2,85 „.

Konstitutionsbestimmung durch Säurespaltung. Um die Frage zu entscheiden, welcher der beiden Arylsulfonreste in α- bzw. β-Stellung steht, wurde das vorgenannte Chinolinderivat mit rauchender Salzsäure im Rohre 4 Stunden auf 210—220° erhitzt. Neben einem schwarzen harzigen Rückstande resultierte hierbei eine rote salzsaure Lösung, die mit Natronlauge eine Fällung gab. Durch Ausäthern konnte die Base entzogen werden, die nach dem Verdunsten des Äthers in Form brauner Blättchen zurückblieb und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 159° erhalten wurde. Sie erwies sich identisch mit dem von J. Tröger und Brohm beschriebenen β-(o)-Anisolsulfonchinaldin. Hierdurch ist aber bewiesen, daß der p-Toluolsulfonrest im α-CH_3 gestanden hat und der Anisolsulfonrest in β-Stellung. Daß aber der bei 159° schmelzende basische Körper noch den letztgenannten Rest enthält, wurde durch die reduzierende Spaltung bewiesen. Löst man denselben in Salzsäure und läßt Zinn (am besten als Blattzinn) und rauchende Salzsäure einwirken, so geht beim Einleiten von Wasserdampf o-Methoxythiophenol,

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\SH\end{cases}$$

über. Entzieht man dieses dem Destillat mit Äther und letzterem mit Natronlauge, so kann man durch Eintragen von festem gepulverten Jod aus der alkalischen Lösung das entsprechende Disulfid $(CH_3O.C_6H_4S)_2$ vom Schmp. 120° abscheiden. In der Literatur ist für diese Verbindung der Schmp. 119/120° angegeben.

Spaltung des β-(o)-Anisolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethans durch Reduktion. Suspendiert man das genannte Chinolinderivat in einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Salzsäure, gibt Blattzinn zu und erhitzt unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf, so geht, sobald die stürmische Wasserstoffentwicklung einsetzt, mit dem Wasserdampf ein Gemisch von o-Thioguajacol, $C_6H_4(OCH_3)SH$ und p-Thiokresol, $C_6H_4(CH_3)SH$, über. Ein Gemisch der beiden entsprechenden Disulfide, $(C_6H_4(OCH_3)S)_2$ und $(C_6H_4(CH_3)S)_2$, erhält man, wenn man das Thiophenolgemisch dem Destillat mit Äther entzieht, diesen mit Natronlauge ausschüttelt und

in die alkalische Lösung festes Jod einträgt. Das gesammelte, gewaschene und getrocknete Disulfidgemisch zeigte den Schmp. 93°, während das p-Tolyldisulfid bei 46° und o-Anisoldisulfid bei 120° schmilzt. Daß in dem Chinolinderivat beide Sulfonreste durch die Reduktion abgespalten sind, wird durch die Bildung des Tetrahydrochinaldins bewiesen. Alkalisiert man nämlich, nachdem aus saurer Lösung kein Mercaptan mehr übergeht, und bläst von neuem mit Wasserdampf ab, so geht mit diesem die hydrierte Base über, die durch ihr Chlorhydrat (Schmp. 195/196°) identifiziert wurde. Zu diesem Zwecke entzieht man dem Destillat die ölige Base mit Äther und scheidet aus der mit Chlorcalcium gut getrockneten ätherischen Lösung das Salz durch Einleiten von HCl-Gas ab. Dieser Schmelzpunkt ist in der Literatur für das Chlorhydrat des Tetrahydrochinaldins, sowohl für die rechte als auch für die linke Form angegeben. Es wird an einem späteren Beispiele noch gezeigt werden können, daß es sich in diesem Chlorhydrate nicht um ein einheitliches Produkt handelt, daß zwar vorwiegend der Pyridinkern des Chinaldins, zu einem geringen Betrage aber auch der Benzolkern eine Tetrahydrierung erfahren hat.

p-Anisolsulfonmonobromaceton, $C_{10}H_{11}SO_4Br$ = $(p)(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COCH_2Br$, analog der o-Verbindung bereitet. Büschelförmige Nadeln mit abgestumpften Ecken, Schmp. 104°.

0,1550 g gaben 0,0938 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	26,05	25,74 %.

p-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $C_{17}H_{18}S_2O_6$ = $(p)(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4CH_3(p)$, wurde sowohl aus p-Anisolsulfonmonobromaceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium als auch aus p-Toluolsulfonmonobromaceton und p-anisolsulfinsaurem Natrium gewonnen. Es bildet kleine derbe Rhomboeder vom Schmp. 140°.

β-(p)-Anisolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethan, $C_{24}H_{21}NS_2O_5$, entsprechend der o-Verbindung aus vorgenanntem Keton und o-Amidobenzaldehyd durch 2stündiges Erhitzen im Rohr auf 150° bereitet, bildet es nach dem

Reinigen graugrüne, mikroskopisch kleine würfelige Kryställchen vom Schmp. 187°.

0,1512 g gaben 0,3390 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,64	61,15 %
H	4,50	4,60 „ .

Da anzunehmen war, daß zwischen o- und p-Anisolverbindung bei der Säure- und reduzierenden Spaltung ein wesentlicher Unterschied nicht bestehen würde, ist diese, in Anbetracht des schwierig zu beschaffenden Ausgangsmaterials unterlassen worden.

o-Phenetolsulfonmonobromaceton, $C_{11}H_{13}SO_4Br$ = (o)$(OC_2H_5)C_6H_4SO_2CH_2COCH_2Br$, entstand als o-Phenetolsulfonaceton[1]) mit Brom (0,33 g auf 0,5 g Keton) in Benzollösung bei etwa 20—25° bis zum völligen Verdunsten des Lösungsmittels stehen blieb. Durch Mazerieren und Waschen des öligen Rückstandes mit Äther sowie Krystallisieren aus Alkohol gewinnt man das Bromid in farblosen flachen Krystallbüscheln, die bei 125° schmelzen, in Alkohol und Essigsäure sich lösen, in Wasser und Äther aber unlöslich sind.

0,1310 g gaben 0,1974 g CO_2, 0,0483 g H_2O und 0,0775 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	41,12	41,09 %
H	4,05	4,09 „
Br	24,92	25,12 „ .

o-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $C_{18}H_{20}S_2O_6$, wurde sowohl aus o-Phenetolsulfonmonobromaceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium als auch aus p-Toluolsulfonmonobromaceton und p-phenetolsulfinsaurem Natrium dargestellt. Die alkoholische Lösung der Komponenten färbte sich während des Erhitzens weinrot und schied ein krystallinisches Reaktionsprodukt ab, dessen Reinigung analog den früheren Versuchen geschah. Aus Alkohol krystallisiert das Keton in farblosen tetraedrischen, einseitig abgestumpften Prismen, die bei 144° schmelzen, kaum in kaltem, wohl aber in siedendem Alkohol sich lösen und in Wasser und Äther unlöslich sind.

[1]) Vgl. J. Tröger u. K. Brohm, dies. Journ. [2] **111**, 188 (1925).

0,1320 g gaben 0,2630 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

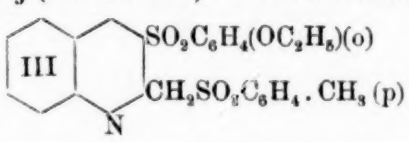
	Berechnet:	Gefunden:
C	54,57	54,33 %
H	5,09	5 05 „ .

Phenylhydrazon, $C_{24}H_{26}N_2S_2O_5$, gelbes, amorphes, bei 80° schmelzendes Pulver, das in Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol weniger leicht, in Wasser und Äther unlöslich ist.

I. 0,0850 g gaben 0,1846 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.
II. 0,1505 g „ 7,9 ccm N bei 15,5° und 739 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I	II	
C	59,26	59,23	—	%
H	5,35	5,34	—	„
N	5,76	—	5,93	„ .

β-(o)-Phenetolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethan, $C_{25}H_{23}NS_2O_5$ (Formel III). Als o-Phenetolsulfon-p-toluol-



sulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd 20 Minuten im Rohr auf 150° erhitzt wurde, bestand der erkaltete Rohrinhalt aus einer dunkelgrünen glasigen Schmelze, die nach dem Auskochen mit Wasser und fraktioniertem Krystallisieren aus Alkohol das Chinolinderivat in graugrünen sandigen, aus kleinen Rhomboedern bestehenden Krystallen vom Schmp. 194° lieferte. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,1148 g gaben 0,2646 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.
II. 0,1200 g „ 0,2744 g „ „ 0,0494 g „
III. 0,1850 g „ 5 ccm N bei 19° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	62,37	62,86	62,36	—	%
H	4,78	4,5	4,57	—	„
N	2,91	—	—	3,11	„ .

Säurespaltung der o-Phenetolverbindung. Dieselbe wurde analog der o-Anisolverbindung durchgeführt. Beim 5stündigen Erhitzen mit rauchender Salzsäure konnte aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak eine braunflockige

Ausscheidung erhalten werden. Ausäthern und Verdunsten der ätherischen Ausschüttelung gab einen braunen schmierigen Rückstand, der, aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt, Blättchen vom Schmp. 184° lieferte. Es handelt sich in diesem Spaltungsprodukt um das von J. Tröger und Brohm[1]) schon beschriebene, bei 184° schmelzende β-(o)-Phenetolsulfonchinaldin, was durch die reduzierende Spaltung mit Zinn und Salzsäure weiterhin bestätigt wird. Bei dieser Reaktion verliert das bei 184° schmelzende Chinaldinderivat seinen β-ständigen S-haltigen Rest in Form von o-Phenetolsulfhydrat. Letzteres wurde mit Wasserdampf abgeblasen und in alkalischer Lösung mit Jod zum Disulfid (o)$(C_2H_5O.C_6H_4S)_2$ oxydiert, das den in der Literatur angegebenen Schmp. 90° zeigte. Durch diese Säurespaltung ist der Konstitutionsbeweis für das Phenetolsulfonchinolyltoluolsulfonmethan erbracht.

Reduzierende Spaltung der o-Phenetolverbindung. Reduktion mit Zinn und Salzsäure (vgl. früheren Versuch) und Abblasen mit Wasserdampf gab ein Gemisch von o-Phenetolsulfhydrat und p-Toluolsulfhydrat. Das hieraus durch Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung entstehende Disulfidgemisch zeigte den Schmp. 70°, während das Disulfid (o)$(C_2H_5OC_6H_4S)_2$ bei 90° und das Disulfid p$(C_6H_4(CH_3)S)_2$ bei 46° schmilzt. Von diesem Gemisch ist bei der vorangegangenen Säurespaltung das bei 90° schmelzende Disulfid nachgewiesen worden. Daß der im α-Methyl eingetretene $SO_2C_7H_7$-Rest gleichfalls bei der reduzierenden Spaltung eliminiert worden ist, wird durch das dritte Spaltungspodukt, das Tetrahydrochinaldin bewiesen. Dieses erhält man, wenn man nach Abtreiben der Mercaptane aus saurer Lösung die Chinaldinbase aus alkalisch gemachter Lösung mit Wasserdampf abbläst und sich zu ihrer Identifizierung des Chlorhydrates bedient, das aus gut getrockneter ätherischer Lösung beim Einleiten von HCl-Gas krystallinisch ausfällt.

p-Phenetolsulfonmonobromaceton, $C_{11}H_{13}SO_4Br$, durch Bromieren von p-Phenetolsulfonaceton[2]) in Eisessiglösung bereitet. Das Bromid bildet farblose flache Nadeln vom

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **111**, 188 (1925).

[2]) J. Tröger u. O. Beck, Dies. Journ. [2] **87**, 294 (1913).

Schmp. 108°, ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Äther und in Wasser unlöslich.

0,1521 g gaben 0,0881 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	24,92	24,66% .

p-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $C_{18}H_{20}S_2O_6$, auf beiden möglichen Wegen analog der o-Verbindung dargestellt, bildet es kleine farblose Rhomboeder vom Schmp. 116°.

0,1226 g gaben 0,2448 g CO_2 und 0,0591 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,57	54,46%
H	5,09	5,39 „ .

β-(p)-Phenetolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethan, $C_{25}H_{23}NS_2O_5$ entstand aus dem vorgenannten Keton und o-Amidobenzaldehyd beim $^1/_2$stündigen Erhitzen auf 130°. Der in der üblichen Weise aufgearbeitete Rohrinhalt gab die Chinolinverbindung in sehr feinen grauen rhombischen Blättchen vom Schmp. 182°.

0,1130 g gaben 0,2575 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,37	62,15%
H	4,78	4,90 „ .

Spaltungs- und Reduktionsversuche sind mit dieser Verbindung nicht ausgeführt worden, da anzunehmen war, daß ihr Verhalten der o-Verbindung entspricht.

Für die folgende Versuchsreihe diente sowohl das schon früher beschriebene Monobromid des o-Anisolsulfonacetons als auch das bisher noch unbekannte Dibromid. Durch die Umsetzung des Dibromides mit sulfinsaurem Salz, die zu dem gleichen Dianisolsulfonaceton führt, als wenn man von dem Monobromid ausgegangen ist, wird bewiesen, daß von den im Dibromid vorhandenen zwei Bromatomen nur eines durch einen Sulfonrest ersetzt werden kann, während das zweite Bromatom auf Kosten des sulfinsauren Salzes durch H ersetzt wird.

o-Anisolsulfondibromaceton,

$$C_{10}H_{10}SO_4Br_2 = (o)(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COCHBr_2.$$

Man bromiert o-Anisolsulfonaceton (2,5 g) in Eisessig mit 4 g Brom bei Zimmertemperatur, fällt das Reaktionsprodukt

mit Wasser, mazeriert es mehrmals mit Wasser und krystallisiert das dickflüssige ölige Produkt aus Benzol. Auf diese Weise erhält man das Dibromid in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 160°. Auch aus dem Monobromid durch Bromieren in Eisessig und Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurde das Dibromid gewonnen. In Äther und Wasser ist das Dibromid unlöslich, in Alkohol und Eisessig löslich.

0,1410 g gaben 0,1608 g CO_2, 0,0334 g H_2O und 0,1363 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,08	31,10 %
H	2,61	2,63 „
Br	41,44	41,13 „ .

Di-o-anisolsulfonaceton,

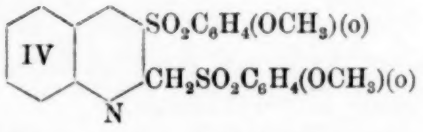
$$C_{17}H_{18}S_2O_7 = ((OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2)_2CO,$$

aus dem Dibromid (1,8 g) mit 2 g o-anisolsulfinsaurem Natrium oder aus Monobromid (0,8 g) und 0,6 g o-anisolsulfinsaurem Salz erhalten. Im ersten Falle färbt sich die alkoholische Lösung der Komponenten beim Erwärmen erst rotbraun, dann verschwindet diese Färbung wieder und aus der hellgelben Lösung scheidet sich feinflockiges Bromnatrium ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Behandlung des Abdampfrückstandes mit kaltem Wasser hinterbleibt ein öliges, schmieriges Produkt, das, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt, weiße balkenförmige Nadeln vom Schmp. 165° liefert.

0,1210 g gaben 0,2270 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,24	51,16 %
H	4,52	4,60 „

β-(o)-Anisolsulfonchinolyl-α-(o)-anisolsulfonmethan, $C_{24}H_{21}NS_2O_6$ (Formel IV), wird durch 2stündiges Er-



hitzen gleicher Mengen Di-o-anisolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd im Rohr auf 180° erhalten. Der Rohrinhalt bildet eine braune glasige Schmelze und liefert nach dem Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig das Chinolinderivat in würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 188°.

0,0892 g gaben 0,1944 g CO_2 und 0,0361 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,63	59,44%
H	4,35	4,49 „ .

Die reduzierende Spaltung mit Zinn und Salzsäure gab nach dem Abblasen des gebildeten Mercaptans und dessen Oxydation in alkalischer Lösung mit Jod das bei 120° schmelzende o-Anisoldisulfid $(CH_3OC_6H_4S)_2$. Aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstande wurde durch Wasserdampf das Tetrahydrochinaldin abgetrieben und durch den Schmelzpunkt (196°) seines Chlorhydrates identifiziert.

p-Brombenzolsulfonaceton, $C_6H_4(Br)SO_2CH_2COCH_3$, dieses bisher noch unbekannte Keton wurde durch Erhitzen von p-brombenzolsulfinsaurem Natrium und Monochloraceton in wenig verdünntem Alkohol erhalten. Es wurde nur etwa $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, da durch längeres Erhitzen die Ausbeute vermindert wird. Die Lösung, die unter NaCl-Abscheidung weinrot geworden, dampft man, nachdem die Umsetzung als vollendet anzusehen ist, ab, mazeriert den braunen Rückstand mit wenig Äther, in dem die braunen Verunreinigungen löslich sind und krystallisiert schließlich aus Alkohol oder Eisessig. Man gewinnt so das Keton in farblosen Blättchen bzw. tetragonalen Prismen vom Schmp. 103°.

0,1403 g gaben 0,2005 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	38,99	38,97%
H	3,25	3,24 „ .

p-Brombenzolsulfonmonobromaceton,

$$BrC_6H_4SO_2CH_2COCH_2Br,$$

bildet sich am besten, wenn man das in Eisessig gelöste Keton nach Bromzugabe bei 24° stehen läßt, den Rückstand mit Äther mazeriert und aus Alkohol krystallisiert. Weiße, bei 150° schmelzende Krystallbüschel.

0,3439 g gaben 0,3607 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	44,94	44,64% .

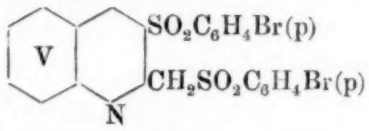
Di-p-brombenzolsulfonaceton, $(BrC_6H_4SO_2CH_2)_2CO$, aus dem vorgenannten Bromid und p-brombenzolsulfinsaurem

Natrium bereitet, bildet es, aus Alkohol krystallisiert, flache, rhombische, langgestreckte Blättchen vom Schmp. 195°.

0,1817 g gaben 0,1372 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	32,26	32,14% .

β-(p)-Brombenzolsulfonchinolyl-α-(p)-brombenzolsulfonmethan, $C_{22}H_{15}NS_2O_4Br_2$ (Formel V). Nach vielen



vergeblichen Versuchen gelang die Kondensation, als gleiche Mengen Di-p-brombenzolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd 3 Tage im Rohre im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Wird zur Kondensation wie bei den anderen Versuchsreihen eine höhere Temperatur gewählt, so tritt Bromabspaltung ein. Bei Aufarbeitung des Rohrinhaltes entzieht man freien Amidobenzaldehyd durch Kochen mit Wasser und trennt das gebildete Chinolinderivat von Polymerisations- oder Kondensationsprodukten, die aus dem Amidoaldehyd beim Erhitzen entstehen, durch fraktionierte Krystallisation. Die Menge dieser Nebenprodukte nimmt mit der Dauer des Erhitzens zu. Das gereinigte Chinolinderivat bildet würfelförmige Krystalle vom Schmp. 132°.

0,1124 g gaben 0,1867 g CO_2, 0,0278 g H_2O und 0,0721 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,66	45,31%
H	2,58	2,77 „
Br	27,54	27,31 „ .

Die reduzierende Spaltung mit Zinn und Salzsäure gab beim Abblasen mit Wasserdampf das bereits bekannte Bromthiophenol[1]) BrC_6H_4SH, das naphthalinartige Blättchen bildete und den vorgeschriebenen Schmp. 75° zeigte. Oxydation in alkalischer Lösung mit Jod führte dieses Thiophenol in das gleichfalls bekannte Disulfid $(BrC_6H_4S)_2$ vom Schmp. 93° über. Im vorliegenden Falle wurde wegen Materialmangel das zweite Spaltungsstück, das Tetrahydrochinaldin, nicht isoliert.

[1]) Ann. Chem. **156**, 327 (1870).

p-Brombenzolsulfon-o-anisolsulfonaceton,

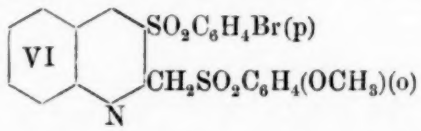
$(p)BrC_6H_4SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4(OCH_3)(o)$.

Dieses Keton entstand aus p-Brombenzolsulfonmonobromaceton und o-anisolsulfinsaurem Natrium beim 2stündigen Erhitzen in alkoholischer Lösung. Analog früheren Ketonen verarbeitet, liefert es, aus Alkohol krystallisiert, langgestreckte rhombische Blättchen vom Schmp. 160°.

0,0771 g gaben 0,1213 g CO_2 und 0,0237 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,95	42,91%
H	3,35	3,41 „ .

β-(p)-Brombenzolsulfonchinolyl-α-(o)-anisolsulfonmethan, $C_{23}H_{18}NS_2O_5Br$ (Formel VI), aus vorgenanntem ge-



mischten Keton und o-Amidobenzaldehyd beim 2tägigen Erhitzen im siedenden Wasserbade dargestellt. Die Reingewinnung des Chinolinderivates, die analog den früheren Versuchsreihen erfolgte, bot hier besondere Schwierigkeiten, ergab aber schließlich die Verbindung in Form feiner rhombischer Nadeln vom Schmp. 191°. Ein Versuch, die Komponenten in einem Rohre, das mit einem Vakuumapparat in Verbindung stand, durch Erhitzen im Ölbade zur Kondensation zu bringen, um so einer Zersetzung oder Umwandlung der Reagenzien vorzubeugen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, sondern gab die Ausgangsmaterialien zurück. Daß aber bei Wasserbadtemperatur eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne eingetreten, lehrt die Analyse.

0,0532 g gaben 0,1007 g CO_2 und 0,0159 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,58	51,62%
H	3,38	3,32 „ .

Um die Konstitution der genannten Verbindung zu bestätigen, wurde diese mit rauchender Salzsäure im Rohr zwei Stunden auf 250° erhitzt, der Rohrinhalt nach dem Filtrieren alkalisiert und die Reinigung dieser Fällung, früheren Ver-

suchen analog, ausgeführt. Hierbei gelang es, ein krystallinisches bromhaltiges Produkt vom Schmp. 167° zu fassen. Da bei der Säurespaltung nur der α-ständige SO_2R-Rest eliminiert wird, so mußte das Chinolinderivat den $SO_2C_6H_4Br$-Rest in β-Stellung enthalten. Dies wird auch durch den Schmelzpunkt des bis vor kurzem noch unbekannten, im hiesigen Laboratorium aber inzwischen dargestellten β-(p)-Brombenzolsulfonchinaldins bewiesen, für das der Schmp. 168—169° ermittelt wurde. Nach den bisherigen Versuchsreihen hat es den Anschein, als wenn bei ungleichen Radikalen der Rest mit dem größeren Molekulargewicht in die β-Stellung wandert. Dies bestätigen auch außer früheren Versuchen von J. Tröger und K. v. Seelen (a. a. O.) die nachstehenden Versuche, bei denen außer dem $SO_2C_6H_4Br$ der Toluol- bzw. Naphthalinsulfonrest in dem als Ausgangsmaterial dienenden gemischten Keton enthalten ist.

p-Brombenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton,

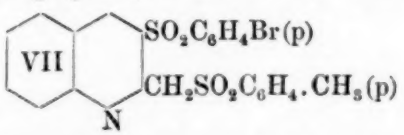
$$(p)BrC_6H_4SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4CH_3(p),$$

wurde aus p-Toluolsulfonmonobromaceton und p-brombenzolsulfinsaurem Natrium in der bekannten Weise dargestellt und gereinigt. Aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle erhält man das Keton in rhombischen, bei 163° schmelzenden Blättchen, die in Alkohol schwer löslich sind.

0,1550 g gaben 0,0665 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	18,56	18,26 %.

β-(p)-Brombenzolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethan, $C_{23}H_{18}NS_2O_4Br$ (Formel VII). Entstand, als gleiche



Mengen o-Amidobenzaldehyd und p-Brombenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton im Rohr 25 Minuten auf 150° erhitzt wurden. Die fraktionierte Krystallisation des wie früher verarbeiteten Rohrinhaltes gab das Chinolinderivat als feinen Krystallsand vom Schmp. 193°.

I. 0,1330 g gaben 0,2599 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
II. 0,0798 g „ 0,0714 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,4	53,29 %
H	3,49	3,58 „
S	12,4	12,28 „ .

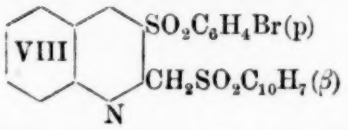
Bei der Spaltung mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 210—220° konnte nach 2stündigem Erhitzen das bei 167° schmelzende β-(p)-Brombenzolsulfonchinaldin isoliert werden, ein Beweis, daß der Rest $SO_2C_6H_4.CH_3$ im α-ständigen Methyl gesessen hatte.

p-Brombenzolsulfon-β-naphthalinsulfonaceton, $BrC_6H_4SO_2CH_2COCH_2SO_2C_{10}H_7(\beta)$. Dieses Keton ist sowohl aus β-Naphthalinsulfonmonobromaceton und p-brombenzolsulfinsaurem Natrium als auch aus p-Brombenzolsulfonmonobromaceton und β-naphthalinsulfinsaurem Natrium bereitet worden. Aus wenig Alkohol erhält man es beim längeren Stehen in feinen Krystallkrusten vom Schmp. 165°.

0,1370 g gaben 0,2449 g CO_2 und 0,0416 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,81	48,75 %
H	3,23	3,37 „ .

β-(p)-Brombenzolsulfonchinolyl-α-(β)-naphthalinsulfonmethan, $C_{26}H_{18}NS_2O_4Br$ (Formel VIII). Die Dar-



stellung dieser Verbindung gelang, als das vorgenannte gemischte Keton mit o-Amidobenzaldehyd 2 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt wurde. Die Aufarbeitung ist insofern schwierig, als das Chinolinderivat nicht krystallinisch zu erhalten ist. Es bildet ein graugrünes amorphes Pulver vom Schmp. 195°, ist unlöslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform und Benzol, löslich in Anilin, aus dem es bei Zugabe von Alkohol sich gleichfalls amorph wieder abscheidet.

0,0688 g gaben 0,1419 g CO_2 und 0,0207 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,52	56,25 %
H	3,29	3,34 „ .

Als dieses Chinolinderivat mit rauchender Salzsäure 2 bis 3 Stunden im Rohre auf 220° erhitzt wurde, konnte aus der

filtrierten salzsauren Lösung mit Ammoniak ein bromhaltiges Produkt gefällt werden, das nach dem Reinigen den Schmp. 165° zeigte. Wenn auch das β-(p)-Brombenzolsulfonchinaldin in ganz reinem Zustand den etwas höheren Schmp. 168/169° hat, so sprechen doch Bromgehalt und die Löslichkeit in Salzsäure dafür, daß der $SO_2C_{10}H_7$-Rest im α-Methyl gestanden, da sonst das Produkt, wenn diese Gruppe nicht abgespalten, sich in Salzsäure nicht hätte lösen und basische Eigenschaften hätte aufweisen können. Der Bromgehalt und der Schmelzpunkt beweisen aber, daß $SO_2C_6H_4Br$ in β-Stellung sich befunden, da in dieser Stellung der Rest durch Salzsäure bekanntlich nicht abgespalten wird.

In den vorgenannten Spaltungsversuchen mit Zinn und Salzsäure ist stets neben einem Thiophenolderivat das Tetrahydrochinaldin als zweites Spaltungsprodukt erkannt worden. Man hat bis vor kurzem angenommen, daß die Aufnahme der vier Wasserstoffatome bei dem Tetrahydrochinaldin ausschließlich am Pyridinkern erfolge. Durch die neueren Untersuchungen von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss (a. a. O.) ist aber bewiesen, daß die Hydrierung nicht bloß am Pyridin-, sondern auch am Benzolkern des Chinaldins erfolgt. Wenn genannte Autoren sich auch eines anderen Hydrierungsverfahrens bedient haben, so lehren unsere Versuche, daß auch bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, die Wasserstoffaufnahme an beiden Kernen erfolgt und daß das in der Literatur als Tetrahydrochinaldin beschriebene Produkt somit ein Gemisch zweier Verbindungen ist. Wir haben das bei unseren Reduktionsversuchen isolierte Tetrahydrochinaldinchlorhydrat, entsprechend den Angaben genannter Autoren, benzoyliert, dann den im Benzolkern hydrierten Anteil mit Wasserdampf abgeblasen und hieraus in ätherischer Lösung das Chlorhydrat bereitet. Die Menge desselben war bei diesen vorliegenden Versuchsreihen in Anbetracht des schwierig zu beschaffenden Ausgangsmaterials nur gering, ist aber durch analoge, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche am Schmelzpunkt einwandfrei als die von den genannten Autoren beschriebene Verbindung, das Bzl. Tetrahydrochinaldinchlorhydrat, erkannt worden. Da beim Hydrieren von Chinaldin neben 4% dieses Produktes 96% des Py.

Tetrahydrochinaldins entstehen, so bot die Isolierung des letzteren im vorliegenden Falle weniger Schwierigkeiten. Die bei der Benzoylierung entstehende Benzoylverbindung des Py. Tetrahydrochinaldins zeigte den Schmp. 117° (v. Braun 116°), Spaltung dieser Verbindung mit Salzsäure bei 120° gab das Py. Tetrahydrochinaldin, das nach dem Alkalisieren und Abblasen mit Wasserdampf dem Destillat mit Äther entzogen und in sein Chlorhydrat verwandelt wurde. Für dieses wurde aber nicht der von v. Braun ermittelte Schmp. 128/130°, sondern der Schmp. 191° ermittelt. Da nun nach v. Braun das Chlorhydrat des Bzl. Tetrahydrochinaldins bei 164° (dieser Schmelzpunkt ist im hiesigen Laboratorium gleichfalls für das genannte Salz ermittelt worden) und das Salz des Py. Tetrahydrochinaldins bei 128/130° schmelzen soll, so hat es entschieden etwas Befremdendes, daß ein Gemisch beider Salze den höheren Schmp. 195/196° zeigt. Sollte die v. Braunsche Angabe auf einem Druckfehler oder Irrtum beruhen, so bleibt auch für unsere Versuche, bei denen für das Chlorhydrat des Py. Tetrahydrochinaldins der höhere Schmp. 191° festgestellt wurde, das Befremdende, daß ein Gemisch zweier Chlorhydrate einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als jedes für sich allein, bestehen und bedarf noch der Aufklärung.

Über die Reduktion von β-arylsulfonierten Chinolinderivaten.

Von

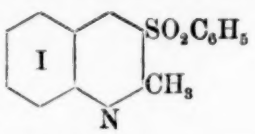
J. Tröger und **A. Ungar.**

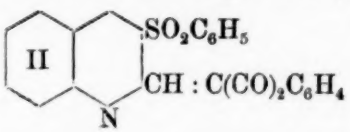
(Eingegangen am 20. Dezember 1925.)

Die ersten Reduktionsversuche mit β-Arylsulfonchinolinderivaten sind von J. Tröger und C. Brohm[1]), sowie von J. Tröger und D. Dimitroff[2]) ausgeführt, während J. Tröger und G. Pahle[3]) gelegentlich der Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen deren Verhalten gegen Reduktionsmittel sowie gegen Säure unter Druck geprüft haben. Die erstgenannten Autoren haben bei Chinaldinen, die in β-Stellung o- bzw. p-Anisol- und Phenetolsulfonreste enthalten, durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure den β-ständigen Arylsulfonrest in Form von o- bzw. p-Methoxy- und Äthoxythiophenolen abspalten und mit Wasserdampf das gebildete Mercaptan abblasen können, während das zweite Spaltungsstück bei der Reduktion, das Tetrahydrochinaldin, nach dem Abtreiben des Mercaptans aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstand sich gleichfalls mit Wasserdampf abblasen ließ. In der Arbeit von J. Tröger und D. Dimitroff sind Chinoline, die in α-Stellung C_6H_5, in β-Stellung den Anisol- oder Phenetolsulfonrest enthalten, in analoger Weise wie die vorgenannten Chinaldinderivate einer reduzierenden Spaltung unterworfen worden. Auch hier wurden die β-ständigen Gruppen als Thiophenolderivate abgespalten und das restierende α-Phenylchinolin erfuhr eine Reduktion zu α-Phenyltetrahydrochinolin, dessen Isolierung jedoch Schwierigkeiten bereitete, da α-Phenyltetrahydrochinolin nicht wie α-Methyltetra-

[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 176 (1925).
[2]) Dies. Journ. [2] **111**, 193 (1925).
[3]) Dies. Journ. [2] **112**, 221 (1926).

hydrochinolin mit Wasserdampf flüchtig ist, daher vom in Lösung enthaltenen Zinn getrennt werden muß. In der dritten Mitteilung von J. Tröger und G. Pahle ist dann weiter gezeigt worden, daß nascierender Wasserstoff in den β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen sowohl die β-ständige RSO_2-Gruppe als auch die im α-ständigen CH_3 eingetretene RSO_2-Gruppe in Form von Thiophenolderivaten abspaltet und als zweites Reaktionsprodukt das Tetrahydrochinaldin liefert. Die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit bot die auffallende Tatsache, daß ein β-Benzolsulfonchinaldin, das im Anschluß an die mit Anisol- und Phenetolsulfonchinaldin angestellten Reduktionsversuche, in gleicher Weise mit Zinn und Salzsäure behandelt wurde, zwar einen deutlichen Thiophenolgeruch erkennen ließ, bei der Wasserdampfdestillation aber kaum nennenswerte Mengen von Thiophenol lieferte. Als nun statt des β-Benzolsulfonchinaldins (I) dessen Phthalophenon (II) mit

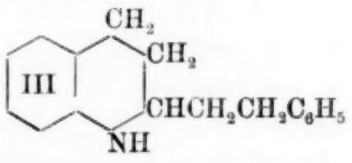




Zinn und Salzsäure reduziert wurde, ging, sobald die Wasserdampfdestillation einsetzte, sehr rasch das durch die reduzierende Spaltung entstandene Thiophenol über. Diese abnorme Erscheinung glaubten wir anfangs auf eine sterische Hinderung oder auf die Bildung eines sehr beständigen Zinndoppelsalzes zurückführen zu müssen. Als nun die von J. Tröger und C. Brohm nur mit den Anisol- und Phenetolsulfonchinaldinen ausgeführten Reduktionsversuche auch auf Benzol-, p-Toluol-, p-Chlorbenzol- und p-Brombenzolsulfonchinaldin ausgedehnt wurden und zufällig ein zur Reduktion besser geeignetes Zinn verwendet wurde, konnte bei allen untersuchten Chinaldinderivaten mit Zinn und Salzsäure eine glatte Abspaltung der SO_2R-Gruppe in Form von RSH konstatiert werden. Die ursprünglich nicht geglückte Abspaltung von C_6H_5SH aus dem Benzolsulfonchinaldin ist lediglich von der Beschaffenheit des Zinns abhängig. Wie wichtig die Beschaffenheit des Zinns für Reduktionszwecke ist, hat schon Th. Methner[1]) zu einer Zeit erkannt, als die Hydrierung nach Sabatier

[1]) Ber. 27, 2692 (1894).

und Senderens mit Ni und Wasserstoff nnd die neuere Methode mit Palladium und Wasserstoff noch nicht bekannt waren. Bei granuliertem Zinn war, um 15 g dieses Metalles mit Salzsäure in Lösung zu bringen, 12stündiges Erhitzen auf dem Sandbade, bei Zinndrehspänen 2—3stündiges Erhitzen nötig, während mit Zinnfolie, die, in Wurstform gedreht, angewandt wurde, zum Lösen von 50 g Zinn in 120 g rauchender Salzsäure gelegentlich der Reduktion einer Base schon halbstündiges Erhitzen ausreichend war. Durch die im experimentellen Teile dieser Arbeit mitgeteilten Versuchsreihen ist bewiesen, daß β-Arylsulfonchinaldine (Formel I), deren β-ständiger SO_2R-Rest sowohl gegen schmelzendes KOH als auch gegen konzentrierte Salzsäure unter Druck beständig ist, diesen S-haltigen Rest in Form von Thiophenolderivaten glatt verlieren, wenn man sie mit Zinn und Salzsäure erhitzt. Tritt an Stelle des α-ständigen CH_3 in den Chinaldinderivaten oder des α-ständigen C_6H_5 in den α-Phenyl-β-arylsulfonchinolinen eine ungesättigte Seitenkette, so wird diese mit Zinn und Salzsäure gleichfalls reduziert und man gelangt zu einem tetrahydrierten Chinolinderivat mit gesättigter Seitenkette. So geht α-Propenyl-β-p-brombenzolsulfonchinolin in das α-Propyltetrahydrochinolin über, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden wird und, wie von J. Tröger und C. Brohm (a. a. O.) gezeigt ist, geht die Benzalverbindung des β-(o)-Anisolsulfonchinaldins durch nascierenden Wasserstoff in o-Methoxythiophenol und ein Stilbazolin (Formel III) über. Man kann bei



diesen β-arylsulfonierten Chinolinderivaten mit ungesättigter Seitenkette die Reduktion auch stufenweise ausführen, indem man mit Palladium und Wasserstoff erst nur die ungesättigte Seitenkette hydriert und dann durch anschließende Reduktion mit Zinn und Salzsäure den β-ständigen Rest unter gleichzeitiger Hydrierung des Chinolinkerns abspaltet. Befindet sich in α-Stellung an dem C der Methylgruppe ein Phthalsäurerest (vgl. Formel II), so geht dieser gleichzeitig mit dem β-ständigen

S-Rest bei der Reduktion verloren und man kommt zu einem tetrahydrierten Chinaldin. α-Ständiges NH_2-, $N(CH_3)_2$- und $N(CH_2C_6H_5)_2$ geht bei der Reduktion gleichfalls mit dem schwefelhaltigen Rest weg und es entsteht ein tetrahydriertes Chinolin; während ein α-ständiges OH unberührt bleibt. Wir haben die von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss[1]) bei der Reduktion von Chinolinhomologen erkannten Gesetzmäßigkeiten auch bei unseren Reduktionsversuchen bestätigen können, wiewohl die Arbeitsweise eine verschiedene war, da genannte Autoren mit Ni als Katalysator in Tetralin- oder Dekalinlösung im Druckhydrierungsapparat arbeiteten, während wir die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ausführten. Wir erhielten sowohl bei den Chinaldinderivaten als auch aus den aus diesen gewonnenen Phthalophenonen immer ein Gemisch von Benzol- und Pyridintetrahydrochinaldinen, die nach den Angaben genannter Autoren getrennt wurden. Bei der reduzierenden Spaltung von Jodalkylaten von β-Arylsulfon-α-amidochinolinen gelangt man unter Abspaltung der in α- und β-Stellung stehenden Reste zu einem nur im Pyridinkern hydrierten Chinolin, das eine Alkylimidgruppe enthält. Eine Hydrierung im Benzolkern erfolgt hier ebensowenig wie bei einem nicht substituierten Chinolin. Von den β-Arylsulfoncarbostyrilen konnte unter den Reduktionsprodukten bisher nur eine geringe Menge Dihydrocarbostyril erkannt werden. Das freie Carbostyril konnte weder mit sauren Reduktionsmitteln, noch durch elektrolytische Reduktion hydriert werden. Einer eigenartigen Erscheinung sind wir ferner bei der Reduktion der β-Arylsulfonchinaldine begegnet. Da unsere Ausgangsmaterialien in größeren Mengen nicht zur Verfügung standen, so haben wir von den einzelnen Versuchen nach Abblasen der Thiophenolderivate mittels Wasserdampf die sauren Rückstände gesammelt, um nach Alkalisieren die in allen Versuchen resultierende Base, das Tetrahydrochinaldin, mit Wasserdampf abblasen zu können. Hierbei sind wir nun in einem einzigen Falle nicht zu der genannten öligen Base, sondern zu einem festen krystallinischen Produkt gelangt, dessen Analyse uns besondere Schwierigkeiten bot und das

[1]) Ber. 56, 1338 (1923).

trotz vieler darauf verwandter Mühe von uns nicht wieder erhalten werden konnte. Im Schmelzpunkt stimmt diese hydrierte Base mit dem von Padoa und Carughi[1]) durch Reduktion von Chinolin mit Wasserstoff und Nickel bei 260 bis 280° erhaltenen Methylindol überein, während der Analysenbefund für ein Dekahydrochinaldin zu sprechen scheint. Letzteres wird aber von P. Sabatier und M. Murat[2]) als eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit beschrieben; wiewohl das niedere Homologe, das Dekahydrochinolin von denselben Autoren als ein über 40° schmelzendes, bei 204—207° siedendes Produkt angeführt wird. Der einzige Weg, der uns vielleicht die Möglichkeit gegeben hätte, die Darstellung eines Dekahydrochinaldins zu erzwingen, wäre die Isolierung des im Benzolkern hydrierten Chinaldins, von dem nur 4% neben 96% des im Pyridinkern hydrierten Chinaldins entstehen, und die Weiterhydrierung dieses Körpers gewesen. Bei einer solchen mußte, wenn die Reduktionskraft des Zinns mit Salzsäure ausreichend war, der Pyridinkern gleichfalls hydriert werden. Diesen Versuch haben wir bisher wegen der geringen Ausbeute an Benzolhydrierungsprodukt und der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials leider nicht durchführen können. Andererseits wollte aber die Wiedergewinnung dieses festen Hydrierungsproduktes, das seine Entstehung einem Zufall verdankt, uns nicht glücken, so daß die Frage, was in dem festen Hydrierungsprodukt eigentlich vorliegt, bisher nicht geklärt worden ist.

Experimenteller Teil.

Reduktionsversuche der β-Arylsulfonchinaldine mit Zinn und Salzsäure. Diese Versuche sind den Versuchen von J. Tröger und C. Brohm (a. a. O.) analog mit dem Benzol-, p-Toluol-, p-Chlorbenzol-, p-Brombenzolsulfonchinaldin ausgeführt worden. Die Darstellung und Eigenschaften dieser Chinaldine sind mit Ausnahme der Brom-

[1]) Gazz. chim. ital. **36**, II, 660 und Accad. dei Lincei Rend. [5] **15**, II, 113 (1906).

[2]) Compt. rend. **158**, 309 (1914).

verbindung schon von J. Tröger und W. Menzel[1]) beschrieben, über Darstellung und Eigenschaften des bisher noch unbekannten β-(p)-Brombenzolsulfonchinaldins finden sich im Nachstehenden weitere Angaben. Zwecks Reduktion wurden 0,25 g des Arylsulfonchinaldins in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst und nach weiterem Zusatz von 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 3 g Zinn so lange erwärmt, bis eine kräftige Wasserstoffentwicklung auftrat und dann unter Einleiten von Wasserdampf das gebildete Thiophenolderivat abgeblasen, indem man dauernd durch Erwärmen des Kolbens die Wasserstoffentwicklung im Gange erhält. Als Zinn hat sich bei den Versuchen ein blattähnliches käufliches Zinn am besten bewährt. Die Reduktionszeit betrug bei den angegebenen Mengen 60—75 Minuten, die Menge des Destillates etwa 5—600 ccm. Das im Destillat suspendierte bzw. gelöste ölige oder feste Thiophenolderivat wurde ausgeäthert, der ätherischen Lösung durch Schütteln mit 2n-Natronlauge entzogen und durch Eintragen von festem, pulverisiertem Jod in das entsprechende Disulfid übergeführt. Um die Abscheidung des Disulfides zu befördern, verdünnt man die alkalische Lösung nach dem Eintragen des Jods mit dem gleichen Volumen Wasser. Nach 6—10stündigem Stehen wird das krystallisierte Disulfid im Glas-Goochtiegel gesammelt, mit wenig alkalisch gehaltenem Wasser nachgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Wägen der Disulfidmenge wurde die Reinheit des Disulfides durch Schmelzpunktsbestimmung kontrolliert. Als Schmelzpunkte wurden in den einzelnen Fällen die für diese Verbindungen angegebenen Werte: $(C_6H_5S)_2$, Schmp. 60—61°; p-$(C_7H_7S)_2$, Schmp. 56—57°, p-$(C_6H_4(Cl)S)_2$, Schmp. 71°; p-$(C_6H_4(Br)S)_2$, Schmp. 93,5° ermittelt.

Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Werte sollen nur das Verhältnis zum Ausdruck bringen, was bei der unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Reduktion die einzelnen Chinaldinderivate hinsichtlich ihrer Ausbeute an Disulfid gezeigt haben. Weitere Versuche haben gelehrt, daß mit Erhöhung der Reduktionskraft eine fast quantitative Ausbeute erzielt werden kann. Bei dem β-Benzolsulfonchinaldin,

[1]) Dies Journ. [2] **103**, 188 (1921).

das bei früheren Versuchen eine nur durch Geruch erkennbare Menge von Thiophenol ergeben hatte, konnte durch Anwendung von ganz feinem Zinn und Zusatz von etwas Kupfersulfat eine Ausbeute von Diphenyldisulfid von 90,67 % erreicht werden (1,60 g Chinaldinderivat gaben 0,546 g Disulfid vom Schmp. 60°).

	Schmp.	Einwage	Theor. Ausbeute	Gef. an Disulfid	Proz.	Mol.-Gew.
β-Benzolsulfonchinaldin . . .	146°	0,250 g	0,0963 g	0,0580 g	60,23	141
β-p-Toluolsulfonchinaldin . .	152°	0,250 g	0,1035 g	0,0676 g	55,18	155
β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldin .	157°	0,250 g	0,1130 g	0,0766 g	67,80	175
β-p-Brombenzolsulfonchinaldin .	168°	0,250 g	0,1298 g	0,0988 g	76,10	220

Die angeführten Zahlen lehren, daß bei genügend energischer Reduktion mit Zinn und Salzsäure alle β-Arylsulfonchinaldine ohne Ausnahme den β-ständigen S-haltigen Rest abspalten, die Ausbeute an Disulfid nimmt mit dem Molekulargewicht der RSO_2-Gruppe zu, ein Unterschied, der mehr mechanischer Natur ist oder auf die mehr oder weniger große Beständigkeit der Zinndoppelsalze zurückzuführen ist.

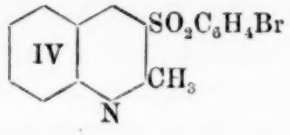
Da bei den Versuchen sich ergeben, daß β-p-Brombenzolsulfonchinaldin sich am leichtesten reduzieren läßt, so ist zu den weiteren Versuchen meist dieses Derivat neben dem p-Toluolsulfonderivat benutzt worden. Zur Darstellung des p-Brombenzolsulfonchinaldins war das bisher noch unbekannte p-Brombenzolsulfonaceton, $CH_3COCH_2SO_2C_6H_4Br$ nötig, das aus Chloraceton und p-brombenzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme erhalten wird und aus verdünntem Alkohol in rhombischen, stabförmigen Säulen vom Schmp. 100° krystallisiert.

0,1134 g gaben 0,1613 g CO_2, 0,0357 g H_2O und 0,0771 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	38,98	38,76 %
H	3,27	3,52 „
S	28,84	28,92 „ .

β-p-Brombenzolsulfonchinaldin, $C_{16}H_{12}NSO_2Br$ (Formel IV), entsteht beim 3—4stündigen Erhitzen einer mit einigen Tropfen NaOH versetzten alkoholischen Lösung von

2 Teilen p-Brombenzolsulfonaceton und 1 Teil frisch bereitetem o-Amidobenzaldehyd in etwa 80% Ausbeute. Ein Teil der Verbindung krystallisiert beim Erkalten der alkoholischen



Lösung aus, eine weitere Menge wird nach Abdampfen des Alkohols und Mazerieren des Rückstandes mit kaltem Wasser erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Chinaldin in farblosen, rhombischen schmalen Säulen vom Schmp. 168°.

I. 0,0920 g gaben 0,1794 g CO_2, 0,0288 g H_2O und 0,0480 g AgBr.
II. 0,1090 g „ 3,60 ccm N bei 21° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	53,04	53,18	—	%
H	3,32	3,50	—	„
N	3,87	—	3,84	„
Br	22,08	22,20	—	„.

Um die Frage zu beantworten, wie sich nach Abspaltung der β-ständigen Gruppe die Reduktion des Chinaldinrestes vollzieht, wurde die saure Reduktionsflüssigkeit des β-pBrombenzolchinaldins nach dem Abblasen des p-Bromthiophenols stark alkalisch gemacht und von neuem der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei ging Tetrahydrochinaldin[1]) als Öl über und wurde nach dem Äusäthern und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung durch sein bei 195—196° schmelzendes Chlorhydrat identifiziert. In diesem von Pope und Peachey[2]) beschriebenen Salze muß aber ein Gemisch der Chlorhydrate von Py-Tetrahydrochinaldin und Bz-Tetrahydrochinaldin vorliegen, die sich nach den Angaben von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss[3]) durch Benzoylierung trennen lassen. Hierbei geht die Pyridintetrahydroverbindung infolge ihrer NH-Gruppe in ein N-Ben-

[1]) Durch einen bisher noch nicht aufgeklärten Zufall ist bei einem der vielen Reduktionsversuche ein festes Hydrierungsprodukt erhalten, über dessen Eigenschaften in dieser Arbeit noch berichtet wird.

[2]) Chem. Soc. J. **75**, 1066 (1899).

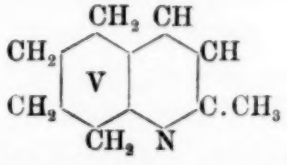
[3]) Ber. **56**, 1338 (1923).

zoylderivat über. Benzoyliert man daher das gesammelte Chlorhydrat nach Schotten-Baumann, so gelangt man zu der festen, aus verdünntem Alkohol gut krystallisierenden Benzoylverbindung des Py-Tetrahydrochinaldins, deren Schmp. 116° mit den Angaben von v. Braun usw. übereinstimmt. Verseifen dieser Benzoylverbindung mit HCl im Rohr bei 130° und Abblasen des alkalisch gemachten Rohrinhaltes mit Wasserdampf gab das Py-Tetrahydrochinaldin als ölige Base. Aufnehmen in Äther und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung lieferte das weiße Chlorhydrat, dessen Schmp. bei 190° von uns gefunden wurde, während v. Braun und Mitarbeiter für dieses Salz den Schmp. 128—130° angeben. Daß es sich in unserem höher schmelzenden Produkte um ein Chlorhydrat von der unitären Formel $C_{10}H_{14}NCl$ handelt, wird durch nachstehende Analyse bestätigt.

I. 0,0872 g gaben 0,2088 g CO_2, 0,0625 g H_2O und 0,0671 g AgCl.
II. 0,1240 g „ 8,3 ccm N bei 20° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	65,36	65,30	—	%
H	7,69	8,02	—	„
N	7,63	—	7,76	„
Cl	19,38	19,48	—	„.

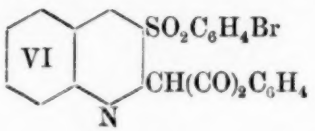
Um zu dem Bz--Tetrahydrochinaldin (Formel V) zu gelangen, braucht man bloß nach der Benzoylierung das



Filtrat von der Benzoylverbindung, das ja stark alkalisch reagiert, mit Wasserdampf zu destillieren, wobei mit den Wasserdämpfen die ölige Base übergeht, die analog der Py-Tetrahydroverbindung in das v. Braun (a. a. O.) schon beschriebene Chlorhydrat vom Schmp. 164° übergeführt werden konnte. Auffallend ist, daß ein Gemisch des bei 164° und des bei 190° (nach v. Braun 128—130°) schmelzenden Chlorhydrates bei 195—196° liegt und daß dieser von Pope und Peachey gefundene und durch unsere Versuche wiederholt bestätigte

Schmelzpunkt auch für die beiden von genannten Forschern isolierten optischen Antipoden, die d- und die l-Form ermittelt worden ist.

Während, wie nicht anders zu erwarten, eine α-ständige CH_3- oder C_6H_5-Gruppe am hydrierten Chinolinkern haften bleibt, geht bei der Reduktion der β-Arylsulfonchinophthalone mit Zinn und Salzsäure außer dem Arylsulfonrest auch der Phthalsäurerest verloren. Zu diesen Versuchen wurde das bisher noch unbekannte β-p-Brombenzolsulfonchinophthalon, $C_{24}H_{14}NSO_4Br$ (Formel VI), gewählt, das man erhält, wenn man β-p-Brombenzolsulfonchinaldin (0,75 g),



Phthalsäureanhydrid (0,3 g) und Chlorzink (0,3 g) im Öl- oder Schwefelsäurebade 2 Stunden auf 150—160° erhitzt, die entstandene dunkelbraune Masse mehrmals mit Wasser auszieht und das leuchtendgelbe rückständige Produkt aus Alkohol krystallisiert. Man gewinnt so die Verbindung in Form leuchtendgelber schöner Blätter.

0,1254 g gaben 0,2681 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,53	58,31 %
H	2,87	3,05 „ .

Reduziert man das vorgenannte Chinophthalon in der schon beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure, so kann man aus der sauren Lösung mit Wasserdampf etwa 90% p-Bromthiophenol übertreiben, dessen Menge nach Überführung in das entsprechende Disulfid quantitativ ermittelt wurde. Aus dem Destillationsrückstand konnte nach dem Alkalisieren das Tetrahydrochinaldin mit Wasserdampf abgeblasen werden, das in der früher beschriebenen Weise in ein Bz- und Py-Tetrahydrochinaldin sich zerlegen ließ. Da durch den Phthalsäurerest eine größere Belastung des Pyridinkerns beim Ausgleichsmaterial vorlag, so hätte man nach den Beobachtungen von v. Braun und Mitarbeitern eine größere Ausbeute an Bz-Tetrahydroprodukt erwarten können, was aber nicht zutraf. Dies wird vielleicht seine Erklärung darin finden, daß der

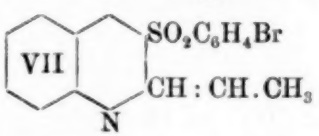
Hydrierung des Bz- und Py-Kerns die Abspaltung von SO_2R und von $(CO)_2C_6H_4$ vorausgeht, so daß es sich schließlich letzten Endes um eine Hydrierung des Chinaldins handelt, aus dem nach v. Braun 4% Bz- neben 96% Py-Tetrahydroprodukt entstehen. Was in unserer Versuchsreihe aus dem abgespaltenen Phthalsäurerest wird, haben wir nicht entscheiden können, da uns außer dem Thiophenolderivat und den beiden Tetrahydrochinaldinen weitere Reduktions- oder Spaltungsprodukte zu fassen, nicht geglückt ist.

Um das Verhalten von arylsulfonierten Chinolinderivaten mit ungesättigter Seitenkette zu studieren, haben wir die folgende Verbindung bereitet.

α-Propenyl-β-(p)-brombenzolsulfonchinolin,

$C_{18}H_{14}NSO_2Br$

(Formel VII), wurde beim 2stündigen Erhitzen von β-(p)-Brom-



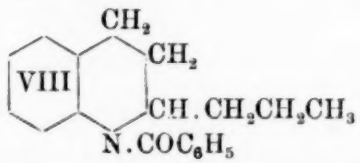
benzolsulfonchinaldin (0,75 g) mit Paraldehyd (0,3 g) und Chlorzink (0,3 g) auf 160° im Schwefelsäurebade bereitet. Die resultierende braune Masse zieht man mehrmals mit Wasser aus, löst den Rückstand in konzentrierter Salzsäure und scheidet das bei 132° schmelzende Chlorhydrat durch Wasserzusatz ab. Die freie Base wird aus dem Chlorhydrat durch Digerieren mit Ammoniak gewonnen und falls die Rohbase noch nicht rein genug sein sollte, nochmals über das Chlorhydrat gereinigt, schließlich aus Alkohol krystallisiert. Die Propenylverbindung bildet flache, bei 173° schmelzende Prismen; Ausbeute nur 30%.

0,1028 g gaben 0,2091 g CO_2, 0,0342 g H_2O und 0,0490 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,66	55,46 %
H	3,64	3,72 „
Br	20,59	20,29 „ .

Da die Ausbeute sehr zu wünschen übrig ließ, so ist zu den nachfolgenden Reduktionsversuchen an Stelle der p-Brombenzolverbindung die leichter zugängliche p-Toluolsulfonverbindung benutzt worden, nachdem durch Versuche ermittelt war,

daß in beiden Fällen der gleiche basische Bestandteil bei der Reduktion erhalten wird. Die Toluolverbindung ist bereits von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) als Äthylidenverbindung des β-(p)-Toluolsulfonchinaldins beschrieben und zeigt den Schmp. 165°. Die beiden Propenylverbindungen ließen sich in der schon geschilderten Weise mit Zinn und Salzsäure glatt reduzieren und lieferten außer dem p-Bromthiophenol bzw. p-Thiokresol das α-Propyltetrahydrochinolin. Die Mercaptane werden aus saurer, das Chinolinderivat aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abgeblasen. Da das Chlorhydrat dieser Hydrobase zwar fest (Schmp. 216°), aber sehr zerfließlich ist, so wurde die Benzoylverbindung, $C_{19}H_{21}NO$ (Formel VIII) nach Schotten-Baumann aus dem Chlor-



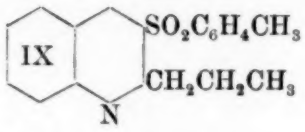
hydrat bereitet. Dieselbe bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 97°. Durch die Analyse wird beistehende Formel für die Hydrobase bestätigt.

0,1146 g gaben 0,3430 g CO_2 und 0,080 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,66	81,63 %
H	7,58	7,81 „ .

Unterwirft man das alkalische Filtrat der vorgenannten Benzoylverbindung der Wasserdampfdestillation, so geht das Bz-Tetrahydro-α-propylchinolin über, das nach dem Ausäthern und Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete ätherische Lösung in Form seines bei etwa 100° sich zersetzenden Chlorhydrates isoliert werden konnte. Leider erlaubte die geringe Ausbeute an diesem Bz-Tetrahydroprodukt es nicht, die Beobachtungen von v. Braun an diesem Produkte zu ergänzen. Wir haben dann weiter das α-Propenyl-β-p-toluolsulfonchinolin einer stufenweisen Hydrierung unterworfen, indem wir nach Paal mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff reduzierten. Zu diesem Zwecke wurden 0,5 g der genannten Propenylverbindung in alkoholischer Lösung mit 0,25 g 25prozent. Palladiumtierkohle und Wasserstoff behandelt, der

unter geringem Überdruck in die Lösung eintrat, während dauernd die Lösung mittels Schüttelmaschine in Bewegung gehalten wurde. Vor dem eigentlichen Reduktionsversuch wurde die Tierkohle mit Wasserstoff gesättigt und dann die Propenylverbindung so lange mit Wasserstoff behandelt, bis sie die berechnete Menge aufgenommen hatte. Die von der Tierkohle abfiltrierte alkoholische Lösung gab dann beim Verdünnen mit Wasser zunächst eine Trübung und setzte beim Stehen das α-Propyl-β-(p)-toluolsulfonchinolin, $C_{19}H_{19}NSO_2$ (Formel IX) ab. Diese hochschmelzende Verbindung ist in



Alkohol und Äther löslich und gibt mit Salzsäure ein Chlorhydrat, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Ein Krystallisieren der Base gelang nicht, sie wurde deshalb nach dem Trocknen in amorphem Zustande der Analyse unterworfen.

0,0844 g gaben 0,2164 g CC_2 und 0,0452 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,11	69,93 %
H	5,89	5,99 „ .

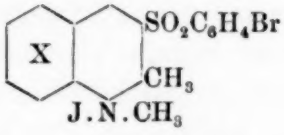
Die weitere Reduktion mit Zinn und Salzsäure gab neben dem p-Tolylsulfhydrat das α-Propyltetrahydrochinolin.

Wir haben auch aus dem β-(p)-Brombenzolsulfonchinaldin das Jodmethylat bereitet und dieses reduziert. Hierbei sind wir zu einem am N methylierten Tetrahydrochinaldin gelangt.

β-(p)-Brombenzolsulfonchinaldinjodmethylat,

$C_{17}H_{15}NSO_2BrJ$

(Formel X). Dieses Jodmethylat erhält man beim 4stündigen



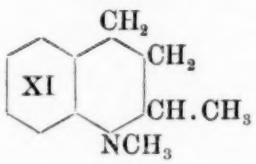
Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Beim Erkalten scheidet es sich in schönen gelben Nadeln aus, die durch Sammeln und

Nachwaschen mit kaltem Alkohol analysenrein erhalten werden. Es zeigt den Schmp. 157°.

0,1500 g gaben 0,0561 g AgBr und 0,0697 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	15,86	15,92 %
J	25,18	25,11 „ .

Bei der Reduktion dieses Jodmethylates mit Zinn und Salzsäure konnten 90% des p-Bromthiophenols bei der quantitativen Bestimmung nachgewiesen werden. Bei der Destillation aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf nach vorheriger Beseitigung des Bromthiophenols aus saurer Lösung resultierte eine ölige Base, die durch ihr bei 178° schmelzendes Pikrat als das von Freund und Kessler[1]) beschriebene N-Methyl-α-methyltetrahydrochinolin (Formel XI)



erkannt wurde. Es konnte bei der genannten Reduktion nur ein im Pyridinkern hydriertes Chinolinderivat entstanden sein, da die Hydrierung aus dem Jodmethylat eine Methylimidverbindung erzeugt, somit am N beginnt und ein hydrierter Pyridinkern auf die weitere Hydrierung des Benzolkernes sterisch hindernd wirkt.

Über eine feste, bei der Reduktion der β-Arylsulfonchinaldine erhaltene Base. Bei den im Vorstehenden beschriebenen Reduktionsversuchen der β-Arylsulfonchinaldine hatten wir bei den einzelnen Versuchsreihen nach Abtreiben der verschiedenen Thiophenolderivate mit Wasserdampf die Destillationsrückstände vereinigt, um nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf das hydrierte Chinaldin abzublasen. Hierbei sind wir nun zufälligerweise einmal, statt zu einem öligen Destillat zu kommen, zu einem festen basischen, mit Wasserdampf flüchtigen Hydrierungsprodukt gelangt, das bei 58° schmolz, beim Liegen an der Luft zerfloß und ein hydriertes Chinaldin sein mußte. Dieses basische Produkt er-

[1]) Ber. 42, 1101 (1909).

starrte bereits im Kühlrohr, es konnte unmöglich ein Tetrahydrochinaldin vorliegen, da letzteres flüssig ist. Im Schmelzpunkt stimmt unser Produkt mit einer Verbindung überein, die Padoa und Carughi[1]) aus Chinolin bei der katalytischen Hydrierung mit Ni und Wasserstoff erhalten und als ein α-Methylindol erkannt haben. Mit diesem Körper ist unser Produkt hingegen nicht identisch, da Fehlen des fäcalartigen Geruches und die Analyse dagegen sprechen. Unsere leider nicht ganz einwandfreien Analysen lassen eher ein Dekahydrochinaldin vermuten, von dem es sich aber durch seine feste Form unterscheidet. Das von Sabatier und Murat[2]) bereits dargestellte Dekahydrochinaldin wird als eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit beschrieben, während das von Ipatiew[3]) bereitete Dekahydrochinolin als bei 45,5° schmelzende Nadeln beschrieben werden. Um ein Polymeres vom Tetrahydrochinaldin, wie es B. Ahrens[4]) beschreibt, kann es sich nicht handeln, da hiergegen die Analyse spricht. Unser Produkt bildete eine farblose Krystallmasse, die beim längeren Verweilen an der Luft zerfloß, im Chlorcalciumexsiccator aber unverändert lange Zeit sich hielt. Hierbei fiel nur auf, daß ein mit der festen Substanz in Berührung gekommener Papierzettel fettähnliche Flecken zeigte. Die Analyse dieser N-haltigen Substanz bot große Schwierigkeiten nach Dennstedt, was leider zu spät erkannt wurde, als uns die Wiedergewinnung dieser festen hydrierten Base nicht gelang. Wir haben alle erdenklichen Versuche zu diesem Zwecke unternommen, haben jedes einzelne Arylsulfonchinaldin in seinem Verhalten bei der Reduktion eingehend untersucht, haben die Reduktionskraft des Zinns durch geeignete Katalysatoren erhöht, niemals aber sind wir in der Lage gewesen, die feste Verbindung wiederzugewinnen. Einen Weg, der uns vielleicht zum Ziele geführt hätte, haben wir leider wegen unzureichender Mengen von Ausgangsmaterial nicht einschlagen können, d. h. die Weiterhydrierung des Bz-Tetrahydrochinaldins zum Dekahydrochinaldin mit Zinn und Salzsäure zu versuchen. Da aber von

[1]) Gazz. chim. ital. **36**, II, 660 (1906).
[2]) Compt. rend. **158**, 309 (1914).
[3]) Ber. **41**, 1991 (1908).
[4]) Zeitschr. Elnktrochem. **2**, 577 (1896).

einem Bz-Tetrahydroprodukt nur 4% neben 96% des Py-Tetrahydroproduktes gebildet werden, so erwies sich die Menge des ersteren Produktes für weitere Reduktionsversuche nicht ausreichend. Ist aber der Pyridinkern bereits hydriert, so kann eine weitere Hydrierung des Benzolkerns nicht mehr erfolgen, mithin war die Hauptmenge unseres Tetrahydrochinaldins für eine Weiterhydrierung unbrauchbar. Wahrscheinlich infolge zu großer Flüchtigkeit der festen hydrierten Verbindung sind unsere nach Dennstedt ausgeführten Elementaranalysen sehr wenig übereinstimmend ausgefallen. Die höchsten C-Werte, die wir bei unseren Analysen erhielten, gaben die beiden nachstehend angeführten. Für H wurden durchschnittlich 10, 11 und 12% erhalten, also viel mehr als einer Tetrahydroverbindung entspricht.

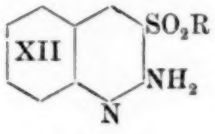
I. 0,0966 g gaben 0,2784 g CO_2 und 0,1120 g H_2O.
II. 0,0992 g „ 0,2836 g „ .

	Berechnet für $C_{10}H_{19}N$:	Gefunden: I.	II.
C	78,35	78,61	78,0 %
H	12,50	12,97	— „ .

Für eine Dekahydroverbindung des Chinaldins spricht der hohe H Gehalt, gegen eine solche die feste Beschaffenheit der Base. Außer diesem festen Anteile konnte in dem speziellen Falle, wo diese feste Verbindung entstanden war, auch noch ein öliger Anteil im Wasserdampfdestillat gefaßt werden. Ein aus diesem öligen Anteil bereitetes Chlorhydrat, das durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung gewonnen war, schmolz bei 235° unter Zersetzung, also viel höher als das Chlorhydrat des Tetrahydrochinaldins, aber niederer als das des Dekahydrochinaldins (Schmp. 284°). Daß dieser ölige Teil des Destillates ein Gemisch ist, wird weiterhin dadurch bewiesen, daß das bei 235° schmelzende Chlorhydrat die bekannte Reaktion auf Tetrahydrochinaldin zeigte, dessen Chlorhydrat aber den Schmp. 195—196° besitzt. Daß in unserem bei 58° schmelzenden Produkte das von Padoa und Carughi (a. a. O.) durch Aufspaltung des Chinolins bei der katalytischen Reduktion nachgewiesene Methylindol (Schmp. 58—59°) vorliegt, ist gänzlich ausgeschlossen, da hiergegen sowohl die Analyse als auch das Fehlen des fäcal-

artigen Geruches spricht. Leider haben wir bisher, trotz aller Bemühungen, das feste Produkt nicht wieder fassen können, da alle unsere Versuche, die dessen Darstellung bezweckten, uns immer nur die ölige Tetrahydroverbindung ergaben.

Reduktionsversuche der α-Amido-β-arylsulfonchinoline mit Zinn und Salzsäure. Als Ausgangsmaterialien wurden p-Toluol-, p-Chlorbenzol-, p-Brombenzol- und β-Naphthalinsulfon-α-amidochinolin benutzt, die nach den Angaben von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop[1]), sowie von J. Tröger und H. Meinecke[2]) dargestellt wurden. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure werden in diesen Chinolinderivaten (Formel XII) nicht bloß die β-ständigen SO_2R-Reste, sondern auch die α-ständige NH_2-Gruppe abgespalten und man gelangt zu einem hydrierten Chinolin. Die Reduktionsversuche sind in der gleichen Weise wie bei den früher besprochenen Chinaldinderivaten ausgeführt worden. Auch hier beobachtet man wie in der Chinaldinreihe ein Ansteigen der Ausbeute an Disulfid mit Zunahme des Radikales R. Ausgeschlossen ist allerdings hiervon das α-Amido-β-(β)-naphthalinsulfonchinolin, bei dem eine geringere Ausbeute an Disulfid infolge der



Schwerflüchtigkeit des β-Thionaphthols erhalten wurde. Es sei bemerkt, daß β-Thionaphthol in der Literatur als nicht flüchtig oder schwer flüchtig bezeichnet wird, daß es bei unseren Reduktionsversuchen mit Wasserdampf aber ziemlich gut übergetrieben werden konnte. Wie bei früheren Versuchen sind auch hier die aus saurer Lösung mit Wasserdampf abgeblasenen Thiophenolderivate durch Oxydation in alkalischer Lösung mit festem Jod zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert worden. Nachstehende Tabelle zeigt die Werte der quantitativen Bestimmung.

---

[1]) Dies Journ. [2] **104**, 335 (1922).
[2]) Dies. Journ. [2] **106**, 203 (1923).

	Einwage	Ausbeute an Disulfid	Proz.
β-(p)-Toluolsulfon-α-amidochinolin . .	0,310 g	0,094 g	73
β-(p)-Chlorbenzolsulfon-α-amidochinolin	0,320 g	0,107 g	75
β-(p)-Brombenzolsulfon-α-amidochinolin	0,360g	0,150 g	80
β-(β)-Naphthalinsulfon-α-amidochinolin	0,300 g	0,064 g	46

Bei allen Versuchen gab nach dem Abtreiben des Thiophenolderivates der alkalisch gemachte Destillationsrückstand bei der erneuten Wasserdampfdestillation das Py-Tetrahydrochinolin, das als Öl überging und durch die Analyse und Schmelzpunkt von Chlorhydrat und Pt-Salz als solches identifiziert werden konnte. Das bei 180° schmelzende Chlorhydrat, $C_9H_{12}NCl$ gab die für ein Chlorhydrat des Tetrahydrochinolins stimmenden Werte.

0,0732 g gaben 0,1707 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,70	63,60 %
H	7,08	7,30 „ .

Auch die vollständige Analyse des bei 203° schmelzenden Platinsalzes ($C_{18}H_{24}N_2PtCl_6$) bestätigte, daß ein Tetrahydrochinolin entstanden war.

I. 0,0644 g gaben 0,0768 g CO_2, 0,0236 g H_2O und 0,0186 g Pt.
II. 0,0818 g „ 2,90 ccm N bei 16° und 760 mm.

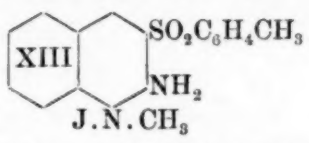
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	31,95	32,22	—	%
H	3,58	4,11	—	„
Pt	29,24	28,86	—	„
N	4,14	—	4,10	„ .

Die Entstehung des Tetrahydrochinolins findet ihre Erklärung darin, daß bei der Reduktion nicht bloß das β-ständige SO_2R, sondern auch das α-ständige NH_2 abgespalten ist. Die Hydrierung des bei der Spaltung entstehenden Chinolins ist nur im Pyridinkern erfolgt, was durch Benzoylierung bewiesen wurde, die eine vollständige Benzoylierung der Base zur Folge hatte und ein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt nach dem Benzoylieren nicht gab. Ursprünglich hatte die Absicht bestanden, ein hydriertes α-Amidochinolin, dessen

Entstehung man bei der Reduktion des α-Amido-β-arylsulfonchinolins hätte erwarten können, in optische Antipoden zu zerlegen, wie es Pope und Peachey (a. a. O.) beim Tetrahydrochinaldin geglückt ist. Da durch die Abspaltung der NH_2-Gruppe dieses Ziel nicht erreichbar, so haben wir durch milde Reduktionsmittel versucht, nur die SO_2R abzuspalten, ohne die NH_2-Gruppe anzugreifen. Leider ist uns dies nicht möglich gewesen, da entweder beide oder keine der beiden Gruppen angegriffen wurde.

Die weiteren Versuchsreihen lehren, daß Jodmethylate der α-Amido-β-arylsulfonchinoline bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure SO_2R und NH_2-Gruppe abspalten, im Pyridinkern hydriert werden, das Methyl am Chinolin-N behalten und somit N-Methyl-Py-tetrahydrochinolin liefern.

α-Amido-β-(p)-toluolsulfonchinolinjodmethylat, $C_{17}H_{17}N_2SO_2J$ (Formel XIII), entsteht, wenn man die Chinolin-



base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Große gelbe, bei 185° schmelzende Nadeln, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich.

0,0904 g gaben 0,0482 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,90	28,82 %

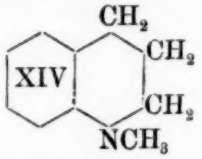
α-Amido-β-(p)-brombenzolsulfonchinolinjodmethylat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2BrJ$, analog der vorgenannten Verbindung gewonnen, große, gelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 192°.

0,1236 g gaben nach Baubigny-Chavannes 0,0580 g AgJ und 0,0458 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	15,83	15,76 %
J	25,13	25,28 „ .

Die beiden angeführten Jodmethylate wurden in der bereits schon beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert, die mit Wasserdampf übergetriebenen Arylsulfhydrate zu Disulfiden oxydiert und deren Menge bei einer

quantitativen Bestimmung ermittelt (etwa 90%). Nach Abtreiben der Thiophenolderivate wurde die eingeengte salzsaure Lösung alkalisiert und das hydrierte N-Methylchinolin mit Wasserdampf abgeblasen. Die ölige, im Destillat sich sammelnde Base nimmt man mit Äther auf und führt sie durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung in ihr Chlorhydrat über. Letzteres schmilzt bei 100°, das hieraus bereitete Platinsalz ist hellrot gefärbt und schmilzt bei 177°. Hierdurch ist die Base als Kairolin oder N-



Methyl-Py-tetrahydrochinolin (Formel XIV) erkannt. Es ist somit das Jodmethylat des α-Amido-β-(p)-toluol- (bzw. p-brombenzol)sulfonchinolins bei der Reduktion in Kairolin, NH_3, HJ und p-Thiokresol bzw. p-Bromthiophenol gespalten worden. Eine gleichzeitige Hydrierung des Benzolkerns war ausgeschlossen, da die Reduktion am quaternären N eingreift, dann sich auf den ganzen Pyridinkern erstrecken wird, was eine weitere Hydrierung des Benzolkerns ausschließt.

Analoge Resultate haben wir bei der Reduktion der Jodäthylate erzielt.

α-Amido-β-(p)-toluolsulfonchinolinjodäthylat,

$C_{18}H_{19}N_2SO_2J$.

Beim 4stündigen Erhitzen des α-Amido-β-(p)-toluolsulfonchinolins mit C_2H_5J in äthylalkoholischer Lösung im Wasserbade erhalten. Scheidet sich bereits beim Erkalten des Rohrinhaltes in großen, gelbbraunen Nadeln aus, die beim Nachwaschen mit kaltem Alkohol bereits analysenrein sind. Sie zeigen den Schmp. 194°.

0,1026 g gaben 0,0542 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,01	28,55%.

α-Amido-β-(p)-brombenzolsulfonjodäthylat,

$C_{17}H_{16}N_2SO_2BrJ$,

analog der vorgenannten Verbindung in Form gelber, bei 204° schmelzender Prismen erhalten.

0,1403 g gaben 0,0633 g AgJ nach (Baubigny-Chavannes).

	Berechnet:	Gefunden:
J	24,45	24,39 %.

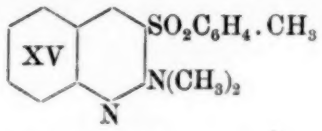
Die Reduktion der beiden vorgenannten Jodäthylate gab außer dem p-Thiokresol bzw. p-Bromthiophenol noch NH_3, HJ und das N-Äthyl-Py-tetrahydrochinolin, das von Claus und Steglitz[1]) bereits dargestellt und durch den Schmelzpunkt seines Chlorhydrates und seines Platinsalzes identifiziert werden konnte.

Um festzustellen, ob die dialkylierte α-Amidogruppe bei der Reduktion in derselben Weise wie NH_2 abgespalten wird, haben wir das α-Dimethyl- bzw. α-Dibenzylamino-β-(p)-toluolsulfonchinolin dargestellt und dann der Reduktion unterworfen.

α-Dimethylamino-β-(p)-toluolsulfonchinolin,

$C_{18}H_{18}N_2SO_2$

(Formel XV), erhält man beim 8stündigen Erhitzen von α-Amido-β-(p)-toluolsulfonchinolin mit CH_3J und CH_3ONa im



Rohr bei Wasserbadwärme. Der Rohrinhalt scheidet nach dem Erkalten gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rhombische flache, bei 132° schmelzende Prismen geben.

0,0655 g gaben 0,1587 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,26	66,08 %
H	5,52	5,80 „.

Diese Verbindung wurde wie bei den früheren Versuchen mit Zinn und Salzsäure reduziert und die Menge des abgespaltenen p-Thiokresols über das Disulfid quantitativ ermittelt. Die Bestimmung ließ eine fast quantitative Spaltung erkennen.

Aus dem Destillationsrückstande wurde dann nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf das Py-Tetrahydrochinolin

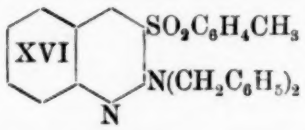
[1]) Ber. **17**, 1328 (1884).

abgeblasen und durch sein bei 181° schmelzendes Chlorhydrat und sein bei 203° schmelzendes Platinsalz identifiziert. Es ist also die α-ständige $N(CH_3)_2$-Gruppe abgespalten, desgleichen das β-ständige $SO_2C_7H_7$, das Chinolin ist dann zum Tetrahydroderivat zuerst im Pyridinring reduziert worden und dadurch ist die gleichzeitige oder anschließende Reduktion im Benzolkern ausgeschlossen. Ganz analog der Dimethylamidoverbindung verlief die Reduktion der nachstehenden Dibenzylamidoverbindung.

α-Dibenzylamido-β-(p)-toluolsulfonchinolin,

$C_{30}H_{26}N_2SO_2$

(Formel XVI), wurde beim 12stündigen Erhitzen von α-Amido-β-(p)-toluolsulfonchinolin (0,5 g) mit Benzylchlorid (0,5 g) und



überschüssigem Natriumäthylat im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhalten. Der erkaltete Rohrinhalt bestand aus großen, schwachgelben, wolligen Nadeln, die viel schwächere Färbung als das nicht benzylierte Ausgangsmaterial zeigen und bei 164° schmelzen.

0,0870 g gaben 0,2394 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,27	75,05%
H	5,48	5,75 „ .

Daß ein Dibenzylderivat und nicht eine Monobenzylverbindung vorliegt, beweist die Analyse, da letzteres 71,09% C und 5,19% H fordert. Bei der Reduktion der vorgenannten Dibenzylverbindung konnte aus saurer Lösung das p-Thiokresol und aus alkalischer Lösung das Py-Tetrahydrochinolin isoliert werden. Letzteres wurde durch die Schmelzpunkte des Chlorhydrates und des Platinsalzes identifiziert. Der α-ständige Substituent mußte als Dibenzylamin abgespalten sein.

Reduktion des β-(p)-Toluolsulfon- und β-(p)-Brombenzolsulfoncarbostyrils. Die bereits von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop[1]) einerseits und von J. Tröger und

[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 335 (1922).

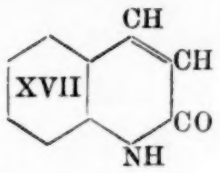
H. Meinecke[1]) andererseits dargestellten Ausgangsmaterialien besitzen leider infolge ihres amphoteren Charakters die unangenehme Eigenschaft der Schwerlöslichkeit in heißer konzentrierter Salzsäure. Die in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure durchgeführten Reduktionsversuche erforderten lange Zeit und wiederholten Zusatz von rauchender Salzsäure, ließen aber eine nahezu vollständige Reduktion erkennen, da die Ausbeute an Thiophenolderivat durchwegs 80% betrug. Es unterlag keinem Zweifel, daß auch in diesen Carbostyrilderivaten die β-ständige SO_2R-Gruppe als Thiophenolderivat quantitativ oder wenigstens nahezu quantitativ abgespalten wird, daß aber die α-ständige OH-Gruppe intakt bleibt. Da durch Hydrierung des Carbostyrils der basische Charakter erhöht wird, so war anzunehmen, daß ein eventuell entstandenes hydriertes Carbostyril in der salzsauren Lösung beim Abblasen des Thiophenolderivates enthalten ist und beim Alkalisieren freigemacht wird. Weder durch Wasserdampfdestillation, noch durch Ausäthern ließ sich aber aus dem alkalisch gemachten Rückstand eine basische Verbindung fassen, wenigstens nicht in genügend reiner Form. Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Ausschüttelung gab kein festes Chlorhydrat, Verdunsten des Ätherauszuges nur eine harzige Masse, die durch kein Lösungsmittel gereinigt und auch nicht in ein krystallinisches Derivat verwandelt werden konnte. Wir haben schließlich uns als Reduktionsmittel des Zinkstaubes in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure bedient. Da das Ausgangsmaterial in Eisessig löslich ist und die Reduktionskraft des Zinkstaubes mit Salzsäure groß genug, um die Arylsulfongruppe als Thiophenolderivat abzuspalten, so gelang dieses Reduktionsverfahren viel besser als das ursprüngliche Verfahren mit Zinn und Salzsäure. Nach dem Abblasen des Thiophenolderivates aus saurer Lösung wurde die alkalisch gemachte Lösung, d. h. Niederschlag und Filtrat getrennt, mit Äther ausgezogen. Die Zinkhydroxyd- und sonstige Zinkverbindungen enthaltene Fällung, die nach dem Alkalisieren entstanden war, wurde nach dem Trocknen im Soxhlet mit Äther extrahiert, das Filtrat von dem Niederschlage einfach mit

[1]) Dies Journ. [2] 106, 203 (1923).

Äther ausgeschüttelt. Die größere Menge ergab das Extrahieren des Zinkniederschlages, auch durch Extrahieren mit Alkohol konnte dem Niederschlage noch ein weiterer Anteil entzogen werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels gaben die Auszüge ein harziges Produkt, das sich in heißer konzentrierter Salzsäure löste und einen weißen amorphen Körper aus der erkaltenden Lösung ausschied. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einem Alkohol–Äthergemisch wurden schließlich weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 161° erhalten. Es ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß es sich in diesem mit vieler Mühe isolierten Produkte um das von Glassner und Buchanan[1]) beschriebene Dihydrocarbostyril (Schmp. 163°) handelt, das von genannten Autoren auf dem synthetischen Wege sowie auch durch Reduktion des Carbostyrils mit Natriumamalgam erhalten wurde. Um über eventuelle Reduktionsprodukte des Carbostyrils Aufklärung zu erhalten, haben wir dieses Chinolinderivat nach verschiedenen Methoden reduziert. Durch Zinn und Salzsäure sowie Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure wurde das Carbostyril nicht verändert, ein Ergebnis, daß die kurze Angabe in der Literatur, wonach Carbostyril und sein Äther durch saure Reduktionsmittel nicht hydriert wird, bestätigt. Da, wie schon gesagt, Natriumamalgam das Carbostyril nach P. Friedländer und F. Müller[2]) zu dem bei 163° schmelzenden Hydrocarbostyril reduziert, so haben wir schließlich das Carbostyril nach Tafel[3]) elektrolytisch zu reduzieren versucht. Als Kathode diente ein Hohlzylinder aus 3 mm dickem Weichblei mit 190 qcm Reduktionsoberfläche, der sorgfältig gereinigt und nach Tafels Angaben präpariert war. Die Bleikathode tauchte in 70prozent. Schwefelsäure, die in 170 ccm 2 g Carbostyril enthielt. Als Anodenraum diente eine Tonzelle von 9 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser, als Anolyt eine 50prozent. Schwefelsäure, die während des Versuches zeitweise durch Wasser ergänzt wurde. Die Reduktionszeit betrug 4 Stunden bei 7—8 Amp. und 3,6 Volt Klemmenspannung, die Versuchs-

[1]) Zeitschr. f. Chem. **1869**, 194.
[2]) Ber. **20**, 2009 (1887).
[3]) Ber. **33**, 2209 (1900).

temperatur war 50—60°. Nach Ablauf der Reduktionszeit schied der erkaltete Katholyt das unveränderte Carbostyril vom Schmp. 196° wieder aus, ein Zeichen, daß auch auf diesem Wege die Hydrierung mißlungen war. Aus unseren Versuchen ist daher zu ersehen, daß die α-ständige OH-Gruppe fester als die α-ständige NH_2-Gruppe und der β-ständige RSO_2-Rest gebunden ist. Bekanntlich ist das Carbostyril ein Stoff,



der die Eigenschaft der Tautomerie zeigt und auch der Formel XVII entsprechen kann. Legt man diese Formel zugrunde, so wird es verständlich, daß dieser Stoff nur dihydriert und nicht tetrahydriert wird wie die anderen bisher berücksichtigten Chinolinderivate. Das einzige auffallende bei unseren Versuchen ist nur, daß nach Loslösung der β-ständigen SO_2R-Gruppe der Carbostyrilrest durch das saure Reduktionsmittel angegriffen wird, während mit dem Carbostyril eine solche Reduktion bisher nicht möglich gewesen ist.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

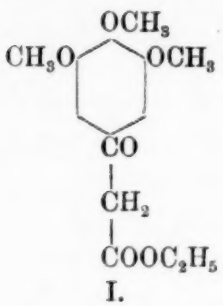
Die Synthese des Oxydivarins.

Von

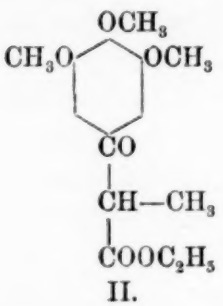
F. Mauthner.

(Eingegangen am 11. Januar 1926.)

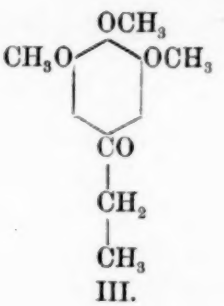
Vor einigen Jahren hatte Manzo Nakao[1]) aus Ramalina diracerata[2]) ein neues Phenol isoliert, welches er Oxydivarin nannte. Nach der Methylierung und darauffolgender Oxydation lieferte dieses Produkt Trimethylgallussäure. Auf Grund dieses Verhaltens schrieb er der Verbindung die Konstitution eines 3,4,5-Trioxy-1-propylbenzols (V) zu:



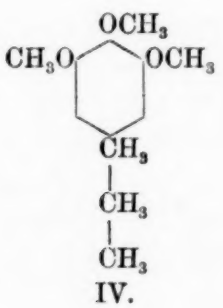
I.



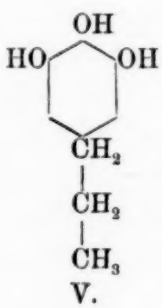
II.



III.



IV.



V.

[1]) Journ. Pharm. Soc. Japan 1923, Nr. 496, 29—38; Chem. Zentralbl. 1925, II, 1768.

[2]) Hauptbestandteil der chinesischen Droge „Shi-Hoa".

Vor kurzem berichtete ich[1]) über die Synthese des von Hesse aus der Evernia divaricata isolierten Divarins; die Ähnlichkeit der Konstitution dieser Verbindung mit dem Oxydivarin veranlaßte mich, die Synthese des Oxydivarins in Angriff zu nehmen. Zu diesem Zwecke wählte ich als Ausgangsmaterial den vor längerer Zeit von mir[2]) durch Kondensation des Trimethylgallussäureesters mit Essigester in Gegenwart von metallischem Natrium entstehenden 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigesters (I), dessen Darstellung wesentlich verbessert wurde. Diese Verbindung lieferte bei der Alkylierung mittels Natriummethylat und Jodmethyl den 3,4,5-Trimethoxybenzoylmethylessigsäureäthylester (II). Bei der Ketonspaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dieser Verbindung das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon (III). Dieses Keton geht bei der Reduktion nach der Methode von Clemmensen in das 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol über (IV). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird dieser Äther entalkyliert und geht in das 3,4,5-Trioxy-1-propylbenzol (V) über, das sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem Oxydivarin erwies. Durch diese Synthese ist die Konstitution des Oxydivarins als 3,4,5-Trioxy-1-propylbenzol festgelegt. Die Konstitution des Oxydivarins zeigt hiernach große Ähnlichkeit mit zwei bereits früher von mir synthetisch dargestellten Pflanzenstoffen mit dem Elemicin[3]) (3,4,5-Trimethoxy-1-allylbenzol) und mit dem Pikamar[4]) (3,5-Dimethoxy-4-oxy-1-propylbenzol).

Experimenteller Teil.

3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon.

Die zur Darstellung dieses Ketons nötige Trimethoxygallussäure stellte ich nach meiner Vorschrift[5]) dar. Der aus der Säure durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäuregas gewonnene Trimethylgallussäuremethylester siedete

[1]) Dies. Journ. [2] **108**, 275 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **82**, 275 (1910).
[3]) Ann. Chem. **414**, 250 (1917).
[4]) Dies. Journ. [2] **101**, 1 (1920).
[5]) Organic Syntheses. Vol. 6. New York 1926.

bei 297—298° (Barom. 767 mm); hiernach ist die Siedepunktsangabe von Will[1]) viel zu niedrig.

Die früher angegebene Darstellung[2]) des 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigesters konnte wie folgt wesentlich verbessert werden:

64 g Trimethylgallussäuremethylester, 25,2 g essigsaures Äthyl und 6,5 g Natriumdraht wurden 8 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt. Zur Einleitung der Reaktion wurden 2 ccm absoluter Methylalkohol hinzugefügt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit 500 ccm Wasser eine halbe Stunde lang geschüttelt, wobei der Trimethoxybenzoylessigester in Lösung geht. Dann wurde das ganze mit Äther extrahiert, und die alkalische Lösung unter Kühlung angesäuert, wobei sich die Hauptmenge des gesuchten Esters abschied. Der ätherische Extrakt wurde öfter mit ganz verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit der Hauptmenge des Trimethoxybenzoylessigesters vereinigt. Das flüssige Produkt wurde mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Extrakt zweimal mit konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 30,5 g Trimethoxybenzoylessigester. Dieser erstarrte bald und wurde für die nachfolgende Operation im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Alkylierung wurden 15 g des Esters in 30 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und unter Kühlung mit einer erkalteten Lösung von 1,4 g metallischem Natrium in 30 ccm Alkohol versetzt. Hierauf wurde eine Lösung von 40 g Jodmethyl in 30 ccm Alkohol hinzugefügt und 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wurde 13 Stunden lang mit 200 ccm 25 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zweimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit Natrium-

[1]) Ber. 21, 2022 (1888).
[2]) A. a. O.

thiosulfatlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge der Substanz siedete unter 11 mm Druck bei 177—178°. Aus 30 g Trimethoxybenzoylessigester wurden 16,5 g mittlere Fraktion an Keton erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde das Keton aus Ligroin umkrystallisiert; es bildet farblose Nadeln, die bei 51—52° schmelzen.

22,170 mg gaben 52,270 mg CO_2 und 14,845 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	64,28	64,27 %
H	7,14	7,44 „ .

Das Keton ist in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, ebenso in warmem Ligroin und Petroläther.

Zur weiteren Charakterisierung des Ketons wurde noch das p-Nitrophenylhydrazon in folgender Weise dargestellt: 1 g Keton wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und in der Wärme mit einer essigsauren Lösung (20 ccm 50 prozent.) von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Bald scheidet sich das Hydrazon aus. Rote Nadeln aus Alkohol, die bei 182—183° schmelzen.

6,730 mg gaben 0,735 ccm N bei 21° und 706 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_5N_3$:		Gefunden:
N	11,69	11,46 % .

Das Hydrazon ist leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Eisessig; unlöslich, auch in der Wärme, in Ligroin.

3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol.

Zur Reduktion wurden 27,2 g des Ketons mit 137 g amalgamiertem Zink und 420 ccm Salzsäure (gleiche Teile konzentrierte Salzsäure und Wasser) 8 Stunden lang im Sieden gehalten. Während dieser Zeit gibt man allmählich noch 210 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Dann wurde das Reaktionsgemisch öfter mit Äther gut ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion unter 11 mm Druck bei 143—144°

überging.[1]) Ausbeute 8 g. Außerdem erhielt ich noch einige Gramm eines Vorlaufes, und im Kolben hinterblieb ein höher siedendes Produkt; beide wurden nicht näher untersucht.

19,300 mg gaben 48,425 mg CO_2 und 14,730 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	68,57	68,39 %
H	8,57	8,47 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

3,4,5-Trioxy-1-propylbenzol (Oxydivarin).

3 g 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) 5 Stunden lang im Sieden gehalten. Dann wurde mit viel Wasser versetzt und die klare Lösung von ganz geringen Mengen unverseiften Öles abgegossen. Die Lösung wurde öfter mit Äther ausgezogen; die Lösung wurde zuerst mit einer Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde aus Benzol und Petroläther unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 1,7 g. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol ist die Substanz ganz rein und schmilzt bei 78°.

21,010 mg gaben 49,710 mg CO_2 und 13,465 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	64,34	64,49 %
H	7,14	7,12 „ .

Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften[2]) identisch mit dem von Nakao aus Ramalina diracerata isolierten Oxydivarin. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1]) Will, Ber. 21, 2025 (1888); Sonn u. Scheffler, Ber. 57, 961 (1924).

[2]) Vgl. Anm. 1 auf S. 268.